

2

PATENTS

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Daisuke OKAMURA et al.

Serial No. (unknown)

Filed herewith

METHOD OF RECYCLING MOLD PLASTIC
PARTS FOR PHOTSENSITIVE MATERIAL
AND A RECYCLED PLASTIC MOLD PARTS



CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231

Sir:

Attached hereto is a certified copy of applicants' corresponding patent application filed in Japan on September 29, 2000, under No. 2000/299238.

Applicants herewith claim the benefit of the priority filing date of the above-identified application for the above-entitled U.S. application under the provisions of 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON

By

A handwritten signature in cursive script, reading "Thomas W. Perkins".

Thomas W. Perkins
Attorney for Applicants
Registration No. 33,027
Customer No. 00466
745 South 23rd Street
Arlington, VA 22202
Telephone: 703/521-2297

September 27, 2001

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC986 U.S. PTO
09/963472
09/27/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 9月29日

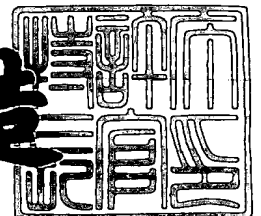
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-299238

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2001年 1月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3113044

【書類名】 特許願

【整理番号】 P20000929A

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 佐田 敏雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 岡村 大輔

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 鎌田 和雄

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075281

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 和憲

【電話番号】 03-3917-1917

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-252631

【出願日】 平成12年 8月23日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011844

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702853

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法及び写真感光材料用リサイクル部品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂で成形された使用済みの樹脂部品を破碎し、破碎された破碎材を少なくとも原材料の一部として用いて、再び成形してリサイクル部品を生成する写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法において、

リサイクル時に添加剤として少なくともカーボンブラック及び酸化防止物質を添加して成形することを特徴とする写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法

【請求項 2】 熱可塑性樹脂で成形された使用済みの樹脂部品を破碎し、破碎された破碎材を再び樹脂ペレット化した再生樹脂ペレットを少なくとも原材料の一部として用いて、再び成形してリサイクル部品を生成する写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法において、

リサイクル時に添加剤として少なくともカーボンブラック及び酸化防止物質を添加して成形することを特徴とする写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法

【請求項 3】 熱可塑性樹脂で成形された使用済みの樹脂部品を破碎し、破碎された破碎材を少なくとも原材料の一部として用いて、再び成形してリサイクル部品を生成する写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法において、

前記破碎材が前記成形時の加熱によって劣化や変質を生じることで前記破碎材から発生し、前記写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす分解生成物を減少させるために、

前記分解生成物を吸着あるいは捕獲する、又は、前記分解生成物の発生を抑制する分解生成物抑止用の添加剤を、前記リサイクル時に添加することを特徴とする写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法。

【請求項 4】 熱可塑性樹脂で成形された使用済みの樹脂部品を破碎し、破碎された破碎材を再び樹脂ペレット化した再生樹脂ペレットを少なくとも原材料の一部として用いて、再び成形してリサイクル部品を生成する写真感光材料用樹脂

脂成形品のリサイクル方法において、

前記破砕材が前記成形時の加熱によって劣化や変質を生じることで前記破砕材から発生し、前記写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす分解生成物を減少させるために、

前記分解生成物を吸着あるいは捕獲する、又は、前記分解生成物の発生を抑制する分解生成物抑止用の添加剤を、前記リサイクル時に添加することを特徴とする写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法。

【請求項 5】 前記分解生成物抑止用の添加剤として、カーボンブラック及び酸化防止物質を使用したことを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法。

【請求項 6】 前記カーボンブラックの平均粒子径は 10 ～ 80 nm であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 いずれか記載の写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法。

【請求項 7】 前記カーボンブラックの混合割合は、添加剤を含む原材料の総重量に対して 0.2 ～ 1.2 重量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 いずれか記載の写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法。

【請求項 8】 前記酸化防止物質の混合割合は、添加剤を含む原材料の総重量に対して 0.02 ～ 0.3 重量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 いずれか記載の写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法。

【請求項 9】 熱可塑性樹脂で成形された使用済みの樹脂部品を破砕し、破砕された破砕材を少なくとも原材料の一部として用いて、再生された写真感光材料用リサイクル部品において、

リサイクル時に添加剤として少なくともカーボンブラック及び酸化防止物質を添加して成形したことを特徴とする写真感光材料用リサイクル部品。

【請求項 10】 熱可塑性樹脂で成形された使用済みの樹脂部品を破砕し、破砕された破砕材を再び樹脂ペレット化した再生樹脂ペレットを少なくとも原材料の一部として用いて、再生されたりサイクル部品において、

リサイクル時に添加剤として少なくともカーボンブラック及び酸化防止物質を添加して成形したことを特徴とする写真感光材料用リサイクル部品。



【請求項 1 1】 熱可塑性樹脂で成形した使用済みの樹脂部品を破砕し、この破砕材を少なくとも原材料の一部として用いて、リサイクル部品を生成する写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法において、

リサイクル時に、少なくとも、ゴムを含有した新品樹脂、カーボンブラック、酸化防止物質を前記破砕材に加えて成形することを特徴とする写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法。

【請求項 1 2】 熱可塑性樹脂で成形した使用済みの樹脂部品を破砕し、この破砕材を再び樹脂ペレット化した再生樹脂ペレットを少なくとも原材料の一部として用いて、リサイクル部品を生成する写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法において、

リサイクル時に、少なくとも、ゴムを含有した新品樹脂、カーボンブラック、酸化防止物質を前記再生樹脂ペレットに加えて成形することを特徴とする写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法。

【請求項 1 3】 前記カーボンブラックの平均粒子径は、16 nm～24 nmであることを特徴とする請求項 1 1 又は 1 2 記載の写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法。

【請求項 1 4】 熱可塑性樹脂で成形した使用済みの樹脂部品を破砕し、この破砕材を少なくとも原材料の一部として用いて、成形により再生された写真感光材料用リサイクル部品において、

リサイクル時に、少なくとも、ゴムを含有した新品樹脂、カーボンブラック、酸化防止物質を前記破砕材に加えて成形されたことを特徴とする写真感光材料用リサイクル部品。

【請求項 1 5】 熱可塑性樹脂で成型した使用済みの樹脂部品を破砕し、この破砕材を加熱溶融して再び樹脂ペレット化した再生樹脂ペレットを原材料の一部として用いて、成形により再生された写真感光材料用リサイクル部品において、

リサイクル時に、少なくとも、ゴムを含有した新品樹脂、カーボンブラック、酸化防止物質を前記再生樹脂ペレットに加えて成形したことを特徴とする写真感光材料用リサイクル部品。

【請求項 1 6】 前記カーボンブラックの平均粒子径は、1 6 n m ～ 2 4 n m であることを特徴とする請求項 1 4 又は 1 5 記載の写真感光材料用リサイクル部品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法及び写真感光材料用リサイクル部品に関するものであり、更に詳しくは、新品と比較して性能劣化のないようにリサイクルする方法及びこの方法によりリサイクルされたりリサイクル部品に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

写真感光材料を収納した包装ユニットとして、レンズ付きフィルムユニットが周知である。レンズ付きフィルムユニットは、未露光の写真フィルムカートリッジと、これを収納し簡単な撮影機構を備えたユニット本体とからなる。

【0 0 0 3】

このユニット本体を構成する部品は、写真感光材料を光密に収納しなければならないので、その主な構成素材として、従来より、遮光性を備えた熱可塑性樹脂組成物が用いられており、これを、例えば、射出成形などにより成形することにより形成される。以下、これらのプラスチック成形部品を写真感光材料用樹脂成形品と呼ぶ。

【0 0 0 4】

この写真感光材料用樹脂成形品に要求される品質及び性能としては、A. 遮光性を完全に確保できること、B. 耐熱性・耐候性に優れ、温度変化や経時変化等による寸法変化や形状変化がないこと、C. 十分な耐破壊強度を持つこと、D. 難燃性が高いこと、E. 成形性が良好であり、かつ、成形不良が少ないこと、F. 安価であること、G. 人体に悪影響を与えないことなどがあげられる。

【0 0 0 5】

このうち、A ～ E の品質及び性能が低いと、写真性に悪影響を与える要因とな

る。すなわち、写真性に与える悪影響とは、写真フィルムに発生するカブリ、感度異常、階調異常、発色異常、濃度ムラなどをいう。

【 0 0 0 6 】

その要因としては、例えば、樹脂成形品の変形や、成形品の表面に樹脂等のブツが発生する等の成形不良などがあり、これらによって写真フィルムに余計な圧力がかかることで圧力カブリやフィルム傷が発生する。また、樹脂成形品が帯電すると静電気が発生し、この静電気によってスタチックマーク（樹枝状やぼけた円形のカブリ）が発生する。これらの物理的要因の他に、樹脂成形品から発生するガスなどの分解生成物と写真フィルムとの化学反応等の化学的要因がある。

【 0 0 0 7 】

上記の品質及び性能を満たすように、写真感光材料用樹脂成形品のベースとなる樹脂が選択され、この樹脂に各種の添加剤が添加される。まず、樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂が一般的である。ポリスチレン樹脂は、成形品の寸法安定性が良く、また、コスト的にも低廉なため、大量に作られている。また、遮光性物質としては、カーボンブラックなどが使用される。

【 0 0 0 8 】

しかし、通常のポリスチレン樹脂は、油類及び有機溶剤の一部に対する浸食性や、耐候性・耐熱性、耐破壊強度などの物理的強度が不十分であり、また、帯電しやすいなどの短所がある。これらの短所のうち、耐破壊強度を向上させるために、耐衝撃性物質としてブタジエンゴム等の合成ゴムを、スチレンモノマーにグラフト共重合したゴム含有ポリスチレン樹脂（耐衝撃性ポリスチレン樹脂又はハイインパクトポリスチレン樹脂などと呼ばれている）などが使用される。

【 0 0 0 9 】

その他の短所を補う添加剤として、熱可塑性樹脂の流動性を高めて成形性を上げるための滑剤、熱可塑性樹脂や他の添加剤の熱劣化を防止するための酸化防止物質、熱可塑性樹脂の光劣化を防止するための紫外線吸収剤、表面硬度、剛性、アイゾット衝撃強度、耐摩耗性を改善する役割を果たす造核剤、経時変化による熱可塑性樹脂の物理強度等の低下を防止するための老化防止剤、帯電防止剤、さらに、遮光性物質を樹脂中に分散させることで遮光性を向上させるための遮光性

物質の分散剤などが混合されている。これらの添加剤は、新品の樹脂ペレットが生成されるときに添加される。

【 0 0 1 0 】

新品の写真感光材料用樹脂成形品は、この新品樹脂ペレットを原材料として成形される。成形時には新品樹脂ペレットは加熱溶融されるため、新品樹脂ペレットに混合される添加剤は、その一部が消散して減少したり、変性を受けることがある。このため、新品樹脂ペレットには、前記減少分を考慮した量の添加剤が混合される。こうすることで、新品の写真感光材料用樹脂成形品が所定の性能及び品質を発揮するようにしている。

【 0 0 1 1 】

ところで、環境保全や産業廃棄物の削減のために、工業製品のリサイクルが行われている。写真感光材料樹脂成形品についても、回収された前記成形品を破碎し、破碎された破碎材を溶融し押出し機によってストランド（より糸）形状にし、これを裁断して一定の大きさのペレットに戻し、この再生樹脂ペレットを原材料の一部として製造ラインに再投入して再生部品を成形するという方法でリサイクルが実施されている。

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、性能試験を実施したところ、リサイクル品は、新品と比較して、写真性が劣ることが分かった。特に、リサイクル品の場合には、新品と比較して、写真フィルムにカブリが発生する可能性が高いことが分かった。この写真性の劣化は、写真フィルムが高感度になればなる程顕在化しやすいので、写真フィルムカートリッジやレンズ付きフィルムユニットに収納される写真フィルムとして、高感度の写真フィルムが用いられるようになってきた近年においては、特に問題となる。

【 0 0 1 3 】

リサイクル工程においては、樹脂組成物は、いったん加熱溶融されて原材料に戻される。この加熱溶融により、熱可塑性樹脂の熱劣化が進むとともに、熱劣化を防止する酸化防止剤などの添加剤もその一部が何らかの変性を受け、新品と比

べて性能が劣化することになると考えられる。

【 0 0 1 4 】

上記課題を解決するために、本発明の写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法及び写真感光材料用リサイクル部品は、新品と比較して、収納される写真感光材料の写真性の低下を防止することを目的とする。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明の写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法は、熱可塑性樹脂で成形された使用済みの樹脂部品を破碎し、破碎された破碎材を少なくとも原材料の一部として用いて、再び成形してリサイクル部品を生成する写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法において、リサイクル時に添加剤として少なくともカーボンプラック及び酸化防止物質を添加して成形することを特徴とするものである。

【 0 0 1 6 】

また、熱可塑性樹脂で成形された使用済みの樹脂部品を破碎し、破碎された破碎材を再び樹脂ペレット化した再生樹脂ペレットを少なくとも原材料の一部として用いて、再び成形してリサイクル部品を生成する写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法において、リサイクル時に添加剤として少なくともカーボンプラック及び酸化防止物質を添加して成形することを特徴とするものである。

【 0 0 1 7 】

また、熱可塑性樹脂で成形された使用済みの樹脂部品を破碎し、破碎された破碎材を少なくとも原材料の一部として用いて、再び成形してリサイクル部品を生成する写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法において、前記破碎材が前記成形時の加熱によって劣化や変質を生じることで前記破碎材から発生し、前記写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす分解生成物を減少させるために、前記分解生成物を吸着あるいは捕獲する、又は、前記分解生成物の発生を抑制する分解生成物抑止用の添加剤を、前記リサイクル時に添加することを特徴とするものである。

【 0 0 1 8 】



また、熱可塑性樹脂で成形された使用済みの樹脂部品を破碎し、破碎された破碎材を再び樹脂ペレット化した再生樹脂ペレットを少なくとも原材料の一部として用いて、再び成形してリサイクル部品を生成する写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法において、前記破碎材が前記成形時の加熱によって劣化や変質を生じることで前記破碎材から発生し、前記写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす分解生成物を減少させるために、前記分解生成物を吸着あるいは捕獲する、又は、前記分解生成物の発生を抑制する分解生成物抑止用の添加剤を、前記リサイクル時に添加することを特徴とするものである。

【 0 0 1 9 】

なお、前記分解生成物抑止用の添加剤として、カーボンブラック及び酸化防止物質を使用することが好ましい。

【 0 0 2 0 】

なお、前記カーボンブラックの平均粒子径は 1 0 ～ 8 0 n m であることが好ましく、また、前記カーボンブラックの混合割合は、添加剤を含む原材料の総重量に対して 0 . 2 ～ 1 . 2 重量%であることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

なお、前記酸化防止物質の混合割合は、添加剤を含む原材料の総重量に対して 0 . 0 2 ～ 0 . 3 重量%であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

また、熱可塑性樹脂で成形された使用済みの樹脂部品を破碎し、破碎された破碎材を少なくとも原材料の一部として用いて、再生された写真感光材料用リサイクル部品において、リサイクル時に添加剤として少なくともカーボンブラック及び酸化防止物質を添加して成形したことを特徴とするものである。

【 0 0 2 3 】

また、熱可塑性樹脂で成形された使用済みの樹脂部品を破碎し、破碎された破碎材を再び樹脂ペレット化した再生樹脂ペレットを少なくとも原材料の一部として用いて、再生されたリサイクル部品において、リサイクル時に添加剤として少なくともカーボンブラック及び酸化防止物質を添加して成形したことを特徴とするものである。

【 0 0 2 4 】

また、熱可塑性樹脂で成形した使用済みの樹脂部品を破砕し、この破砕材を少なくとも原材料の一部として用いて、リサイクル部品を生成する写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法において、リサイクル時に、少なくとも、ゴムを含有した新品樹脂，カーボンブラック，酸化防止物質を前記破砕材に加えて成形することを特徴とするものである。

【 0 0 2 5 】

また、熱可塑性樹脂で成形した使用済みの樹脂部品を破砕し、この破砕材を再び樹脂ペレット化した再生樹脂ペレットを少なくとも原材料の一部として用いて、リサイクル部品を生成する写真感光材料用樹脂成形品のリサイクル方法において、リサイクル時に、少なくとも、ゴムを含有した新品樹脂，カーボンブラック，酸化防止物質を前記再生樹脂ペレットに加えて成形することを特徴とするものである。なお、前記カーボンブラックの平均粒子径は、16 nm～24 nmであることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

また、熱可塑性樹脂で成形した使用済みの樹脂部品を破砕し、この破砕材を少なくとも原材料の一部として用いて、成形により再生された写真感光材料用リサイクル部品において、リサイクル時に、少なくとも、ゴムを含有した新品樹脂，カーボンブラック，酸化防止物質を前記破砕材に加えて成形されたことを特徴とするものである。

【 0 0 2 7 】

また、熱可塑性樹脂で成型した使用済みの樹脂部品を破砕し、この破砕材を加熱溶融して再び樹脂ペレット化した再生樹脂ペレットを原材料の一部として用いて、成形により再生された写真感光材料用リサイクル部品において、リサイクル時に、少なくとも、ゴムを含有した新品樹脂，カーボンブラック，酸化防止物質を前記再生樹脂ペレットに加えて成形したことを特徴とするものである。なお、前記カーボンブラックの平均粒子径は、16 nm～24 nmであることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

【発明の実施の形態】

先ず最初に、本発明の写真感光材料用樹脂成形品において用いられる樹脂材料について説明する。写真感光材料用樹脂成形品を構成する樹脂材料は、熱可塑性樹脂を用いるのが好ましく、この熱可塑性樹脂に遮光性を付与するための遮光性物質を添加して用いるのが好ましい。

【0029】

また必要に応じて、熱可塑性エラストマー、滑剤、帯電防止剤、防滴剤、難燃剤、紫外線吸収剤、金属劣化防止剤、相溶化剤、無機あるいは有機顔料、加工助剤、酸化防止剤、芳香剤、乾燥剤、吸湿剤、キレート剤、無機或いは有機造核剤、可塑剤等、その他各種の添加剤を写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさない種類や添加量を適用する写真感光材料に合わせて選択して単独でまたは2種類以上併用して、樹脂ペレット中に含有させてもよい。

【0030】

写真感光材料用樹脂成形品の樹脂材料に用いられる熱可塑性樹脂としては、好ましいものとして、従来公知の方法でマルチサイト重合触媒を用いて重合製造した各種のホモポリエチレン樹脂、各種エチレン共重合体樹脂、ホモポリプロピレン樹脂、プロピレン・ α オレフィン共重合体樹脂、ホモポリスチレン樹脂、合成ゴム含有ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、アクリロニトリルスチレン系樹脂、AAS (ASA) 樹脂、AES樹脂 (耐候性、耐衝撃性樹脂)、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、シングルサイト触媒を用いて重合製造した各種ポリエチレン樹脂、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、及びシングルサイト触媒を用いて重合製造したホモポリプロピレン樹脂、プロピレン・ α オレフィン共重合体樹脂 (ランダムタイプまたはブロックタイプ)、各種密度のホモポリエチレン樹脂、各種密度のエチレン・ α オレフィン共重合体樹脂、ポリスチレン系樹脂等が挙げられる。

【0031】

スチレン系樹脂としては、例えば、一般用のポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂 (合成ゴムグラフト重合ポリスチレン樹脂、又はハイインパクトポリスチレン樹脂とも言い、HIポリスチレン樹脂と略称される)、スチレンーア

クリロニトリル樹脂、スチレンーアクリロニトリルーブタジエン樹脂、A E S 樹脂、スチレンーメタクリル酸メチルーアクリロニトリル樹脂、アクリロニトリルーアクリルゴムースチレン樹脂、スチレンーブタジエンブロック共重合体樹脂、スチレンー無水マレイン酸共重合体樹脂等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

さて、上述した熱可塑性樹脂の中で特に好ましいものとして挙げたハイインパクトポリスチレン系樹脂は、安価であり、成形性も優れている。このようなスチレン系樹脂には、滑剤が 0. 0 1 ~ 5 重量%、平均粒子径が 1. 5 ~ 5 μ m の合成ゴムが 1. 0 ~ 1 0 重量%、酸化防止剤が 0. 0 0 1 ~ 1. 0 重量%、遮光性物質が 0. 1 ~ 1 0 重量%の範囲でそれぞれ含有されている。

【 0 0 3 3 】

本発明に用いられるスチレン系樹脂は、その性能を損なわない範囲内で他のモノマー、例えばプロピレン、ブテンー1、ペンテン、4ーメチルペンテンー1、ヘキセン、オクテン、デセン等の α ーオレフィン類、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロペンタジエン等のシクロオレフィン類、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリレート類が共重合されていてもよい。

【 0 0 3 4 】

上述したもの以外にも、本発明で特に好ましい熱可塑性樹脂は、各種の特性（物理強度、剛性、耐熱性、耐摩耗性等）が優れ、特に高温下において安定な熱可塑性樹脂であれば、どのようなものでもよく、限定されるものではない。例えば、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレンナフタレート（P E N）、ポリブチレンナフタレート（P B N）等の芳香族ジカルボン酸とジオール、またはオキシカルボン酸などからなる芳香族ポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン6ー6、ナイロン6ー10、ナイロン12、ナイロン46等のポリアミド系樹脂、エチレン、プロピレン、ブテン等を主成分とするオレフィン系樹脂、ホモポリスチレン、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、A B S 等のスチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリアルキルアクリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルホ

ン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリフェニレンサルフィド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、フッ素樹脂等を挙げることができる。また、これらの熱可塑性樹脂は、2種類以上の任意の樹脂を混合して使用することもできる。特に相溶性が良い2種以上の熱可塑性樹脂を溶融混練したポリマーアロイ (Polymer alloy) が物理特性が優れ、外観も良好なので特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

また、本発明においては、上述したような各単独重合樹脂や2種類以上の共重合体樹脂、または、これら単独及び共重合体樹脂の2種類以上のブレンド物であっても良く、ポリマーアロイであっても良く、これらに限定されるものではない。ポリマーブレンドの方法は、物理的ブレンド、化学的ブレンド、及びポリマーコンプレックスに分類されるが、何れの方法でブレンドしたブレンド物であっても良い。

【 0 0 3 6 】

次に、熱可塑性エラストマーについて説明する。熱可塑性エラストマーは、耐衝撃性物質であり、写真感光材料用樹脂成形品の物理強度を向上させる働きを有する。また、熱可塑性エラストマーは、後述する添加剤の遮光性物質の分散性を向上させる働きを持つ。遮光性物質の分散性が向上することで、遮光性物質の含有量を増やすことなく、十分な遮光性を確保することができる。また、遮光性物質の含有量が少なくても済むので、物理的強度を低下させることもない。

【 0 0 3 7 】

これらの働きを有する各種の熱可塑性エラストマーの代表例を以下に述べる。熱可塑性エラストマー (以下、TREと表示) は、大別するとスチレン系 (以後SBCと表示)、エステル系 (以後TPEEと表示)、オレフィン系 (以後TPOと表示)、塩化ビニル系 (以後TPVCと表示)、アミド系 (以後TPAEと表示)、結晶性1, 2ポリブタジエン系 (以後RBと表示)、アイオノマー系、フッ素系 (以後F-TPEと表示)、ウレタン系 (以後TPUと表示)、イソプレン系など各種の化学構造のものがある。

【 0 0 3 8 】

市販の代表的なTPEを以下に示す。TPR (Uniroyal)、TPN or Somel (E. I. du Pont de Nemours)、Telcar. Estane (B. F. Goodrich Chemical)、Vistaflex (Exxon Chemical)、Visalon (Esso Chemical)、Pro-fax (Hercules)、ET (Allied Chemical)、Ren flex (Ren Plastics)、Santoprene (Monsanto)、Keltan-TP (Naamloze Vennootschap DSM)、Uneprene (International Synthetic Rubber)、Dutral TP (Montedison)、Dutral TP (Montedison)、エスプレネEPR (または住友TPE) (住友化学工業)、ミラストマー (三井石油化学工業)、JSR-サーモラン (日本合成ゴム) 等。

【0039】

スチレン系熱可塑性エラストマーの詳細について以下に示す。本発明のシングルサイト触媒を用いて重合製造した分子量分布 (前記GPC法により求めた重量平均分子量 M_w /数平均分子量 M_n) が1.1~10、好ましくは1.3~8、特に好ましくは1.5~5の熱可塑性樹脂や他の従来の各種熱可塑性樹脂との相容性が優れるだけでなく、遮光性物質の分散性が優れるスチレン系熱可塑性エラストマーを含む遮光性写真感光材料用樹脂成形品は、本発明には特に好ましい。特に遮光性物質を高濃度に含有するマスターバッチ樹脂ペレット用にスチレン系熱可塑性エラストマーを用いると分散性、物理強度、外観の優れた射出成形故障の発生が少ない着色写真感光材料用樹脂成形品を得ることができるので好ましい。

【0040】

マスターバッチ樹脂ペレットの樹脂組成物がスチレン系熱可塑性エラストマーを含有する場合、希釈用樹脂組成物が結晶性樹脂 (オレフィン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、線状ポリエステル系樹脂等) または非結晶性樹脂 (スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、メタクリル酸系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等) のい

ずれかであっても、あるいは両樹脂の混合したものであっても、更にはリサイクル樹脂が混入されても良好に相溶化した射出成形用着色樹脂組成物となる。ここでスチレン系熱可塑性エラストマーとは、スチレン系モノマー（ハードセグメント）と、スチレン系モノマーと共重合しうるモノオレフィンまたはジオレフィン等の他のモノマー（ソフトセグメント）とのランダム、ブロック、グラフト等の共重合体（特に好ましくはブロック共重合体）、及びこれらの共重合体の水素添加物である。

【 0 0 4 1 】

なお、スチレン系モノマーとしては例えば、スチレン、 α -クロロスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、p-メトキシスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-ジビニルベンゼン、p-(クロロメトキシ)-スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチル- α -メチルスチレン、m-メチル- α -メチルスチレン、p-メチル- α -メチルスチレン、p-メトキシ- α -メチルスチレン等が挙げられる。これらの中では、スチレンが特に好ましく挙げられる。ジオレフィンとしては例えばジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルノルボルネン等の非共役ジエン、またはブタジエン、イソプレン等の共役ジエンが挙げられる。これらのなかではブタジエンが特に好ましい。

【 0 0 4 2 】

また、モノオレフィンとしては、例えばエチレンの他、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数3以上の α -オレフィンが挙げられる。これらのなかではエチレン、プロピレンが特に好ましい。ブロック共重合体の構造としてはソフトセグメントの両端にハードセグメントが結合するいわゆるABA型、両ブロックの繰り返し構造を有するマルチブロック型、両ブロックが放射状に結合したラジアルブロック型がある。使用温度領域においてはポリスチレンブロックがガラス状態のドメインを形成してセグメント中に数十nmの大きさで分散し、ソフトセグメントを拘束することによって物理的架橋点を形成する。

【 0 0 4 3 】

かかるスチレン系熱可塑性エラストマーは上記の適当なモノマーを周知の適当な方法、例えばアニオンリビング重合法や、バッチ塊状重合法、連続塊状重合法、懸濁重合法、連続溶液重合法、乳化重合法等のラジカル重合法によって共重合することにより得ることができる。かかる重合方法のなかではアニオンリビング重合が特に好ましく、ジエン系ポリマーのミクロ構造を規制するため開始剤には有機リチウム化合物が一般的に用いられる。また重合法には両成分を逐次的に重合する方法（逐次重合法）と逐次重合の後カップリング反応で分子を結合する方法があり、ラジアルブロック型は多官能カップリング剤を用いる後者の方法で製造される。

【 0 0 4 4 】

スチレン系モノマーと共重合しうるモノオレフィンまたはジオレフィン等の該他のモノマーの、スチレン系モノマー中の含有量は1～12重量%、好ましくは1.5～10重量%、特に好ましくは2～8重量%の任意の量である。スチレン系モノマーと共重合しうるモノオレフィンまたはジオレフィン等の該他のモノマーの、スチレン系モノマー中の含有量が1～12重量%であれば、例えば0℃以下の低温度条件下で用いられることの多い写真フィルム用スプール、写真フィルム用カートリッジ、インスタントフィルムユニット、カメラボディ、シート写真フィルムパックホルダ、写真フィルム用マガジン、レンズ付き写真フィルムユニット等が30cm以上の高さから落下した時の衝撃強度不足を防止でき、また耐摩耗性に優れ、更に写真感光材料を3か月以上の長期間密封状態で保存される場合でも、経時で写真性に悪影響を及ぼしたりするカブリが増加したり部分的に感度が上昇したりすることを防止することができる。

【 0 0 4 5 】

かかるスチレン系熱可塑性エラストマーの具体例としては例えばスチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体樹脂及びその水素添加物であるスチレンーエチレンーブチレンーすチレンブロック共重合体樹脂、スチレンーブタジエン共重合体樹脂及びその水素添加物であるスチレンーエチレンーブチレンブロック共重合体樹脂、スチレンーイソプレン共重合体樹脂及びその水素添加物であるスチ

レン-エチレン-プロピレンブロック共重合体樹脂、スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体樹脂及びその水素添加物であるスチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体樹脂等である。かかるスチレン系熱可塑性エラストマーのなかでスチレン-ブタジエン共重合体樹脂及びその水素添加物が特に好ましい。

【0046】

代表的なスチレン系熱可塑性エラストマーの商品名と製造会社名を以下に示す。K r a t o n (またはC a l i f l e x T R)、K r a t o n G (またはE l e x a r) (Shell Chemical)、S o l p r e n e T (Phillips Petroleum)、E u r o p r e n e S O L T (ANIC)、S o l p r e n e T (Petrachi)、タフプレン (旭化成)、ソルプレン T、アサプレン T (日本エラストマー)、クリアレン (電気化学)、J S R、S B R (日本合成ゴム) 等。

【0047】

また上記スチレン系熱可塑性エラストマーの代わりに、あるいはスチレン系熱可塑性エラストマーとともに、上記スチレン系熱可塑性エラストマーを変性させたものを用いてもよい。スチレン系熱可塑性エラストマーを変性させるにはどのような方法を用いてもよいが、例えば不飽和カルボン酸またはその誘導体を変性剤として変性させることができる。

【0048】

不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、エンド-ビシクロ〔2. 2. 1〕-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸 (エンディック酸)、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸等の不飽和モノあるいはジカルボン酸、またはその誘導体、例えば酸、ハライド、アミド、イミド、無水物、エステル等が挙げられる。誘導体の具体例としては、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、エンディック酸無水物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル等が挙げられる。

【0049】

これら変性剤は単独で、あるいは2種以上併用することもできる。上記変性剤

①
としての不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量はスチレン系熱可塑性エラストマーの種類によっても異なり一概には言えないが、一般にはスチレン系熱可塑性エラストマーに対して略 0.1～1.5 重量%程度、好ましくは略 0.1～1.0 重量%の任意の量である。変性スチレン系熱可塑性エラストマーは、上記の原料スチレン系熱可塑性エラストマーと不飽和カルボン酸またはその誘導体を溶液法または溶液混練法等の既知の変性法を利用して共重合することにより得ることができる。

【 0 0 5 0 】

次に、熱可塑性樹脂に遮光性を付与する遮光性物質について説明する。その代表的な例を以下に示す。但し、写真感光材料の種類、ISO感度等により写真性に悪影響を及ぼす場合が多いので、種類や添加量、併用添加剤、成形条件等を慎重に選択する必要がある。

1. 無機化合物

A. 酸化物； シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄（鉄黒）、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、酸化ベリリウム、軽石、軽石バルーン、アルミナ繊維等

B. 水酸化物； 水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等

C. 炭酸塩； 炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、ドーソナイト等

【 0 0 5 1 】

D. (亜)硫酸塩； 硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム等

E. ケイ酸塩； タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスバルーン、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト等

F. 炭素； カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素中空球等

G. その他； 鉄粉、銅粉、鉛粉、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ポロン繊維、炭化ケイ素繊維、黄銅繊維、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム、アルミ

ニウムペースト等

【 0 0 5 2 】

2. 有機化合物

木粉（松、樺、ノコギリクズなど）、殻繊維（アーモンド、ピーナッツ、カシユーナッツ、ヘーゼルナッツ、マカダミアナッツ、モミ殻など）、木綿、ジュート、紙細片、セロハン片、ナイロン繊維、ポリプロピレン繊維、デンプン（変性デンプン、表面処理デンプン等も含む）、芳香族ポリアミド繊維等

【 0 0 5 3 】

これら遮光性物質の中で、写真性に悪影響を及ぼすことが少なく、 150°C 以上の射出成形下でも熱に安定であり、樹脂成形品を不透明化する無機化合物が好ましく、特に遮光性、耐熱性、耐光性が優れ比較的の不活性な物質であることから、光吸収性のカーボンブラック、窒化チタン、グラファイト、及び鉄黒が好ましい。

【 0 0 5 4 】

これらのうち、最も好ましい遮光性物質は、安価で遮光能力が大きく、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことが少なく、 200°C 以上でも熱に安定であり、人体に無害であり、焼却処理が可能であり、且つ、熱可塑性樹脂の熱安定化作用があり、太陽光下で長期間使用しても変色や表面変化、及び物理強度劣化が殆ど樹脂成形品に発生しない優れた作用もあるカーボンブラックである。

【 0 0 5 5 】

カーボンブラックは、その原料によってファーンেসブラック、アセチレンブラック、ガスブラック、チャンネルブラック、アントラブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、油煙、松煙、アニマルブラック、ベジタブルブラック等に分類される。これらのカーボンブラックの中では、遮光性確保、コスト低減、物性向上等の目的からファーンেসカーボンブラックが好ましく、高価ではあるが帯電防止効果を有する点でアセチレンカーボンブラックや、変性副性カーボンブラックであるケッチェンカーボンブラック及び導電性ファーンেসカーボンブラック（バルカンXC-72等）なども好ましい。また、必要に応じて前者と後者とを混合して用いることも好ましい。

【 0 0 5 6 】

写真感光材料用樹脂成形品を構成する樹脂材料組成物に用いる遮光性物質としては、写真感光材料にカブリを発生させることがなく、感光度の増減の発生が少なく、遮光能力が大きく、熱可塑性樹脂に添加した際にブツ（遮光性物質の塊）が発生しにくい点から、pH（JIS K 6221で測定）が6.0～9.0、平均粒子径（電子顕微鏡で測定）が10～120nm、特に10～80nmのカーボンブラックが好ましい。さらに、カーボンブラックの中でも、揮発成分（JIS K 6221で測定）が2.0%以下、DBP吸油量（JIS K 6221の吸油量A法で測定）が50ml/100g以上のファーンেসカーボンブラックが、写真性が良好であり、遮光性向上、分散性向上、帯電防止性向上、および物理特性の低下が少ない点で好ましい。

【 0 0 5 7 】

また、写真感光材料の写真性への悪影響を抑えるためには、樹脂成形品中の硫黄化合物やシアン化合物の含有量ができる限り少ない方がよい。カーボンブラックの硫黄含有量（ASTM D 1619-60の測定方法による）は0.9%以下、好ましくは0.6%以下、特に好ましくは0.4%以下、最も好ましくは0.2%以下にするのがよい。特に、写真感光材料の写真性に直接悪影響を及ぼす遊離硫黄成分の含有量（各試料を液体窒素で冷却固化後粉碎し、この粉碎した試料100gをソックスレー抽出器に入れて700ホルムで60℃で8時間抽出冷却後、全容を100mlとする。この溶液10mlを高速液体クロマトグラフに注入してイオウを定量する。

【 0 0 5 8 】

高速液体クロマトグラフ分離条件は、カラム；ODSシリカカラム(4.5φ×150mm)、分離液；メタノール95と氷5（酢酸とトリエチルアミンをそれぞれ0.1%含む）流速；1ml/分、検出波長；254nm、定量は絶対検量線法によって行う。）は0.1%以下、好ましくは0.05%以下、特に好ましくは0.01%以下、最も好ましくは0.005%以下である。

【 0 0 5 9 】

また、シアン化合物含有量（4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光分析法

にて定量したシアン化水素量を遮光性物質の重量に対する ppm 単位に換算した値) は 5 0 ppm 以下、好ましくは 2 0 ppm 以下、特に好ましくは 1 0 ppm 以下、最も好ましくは 5 ppm 以下である。さらに、ヨウ素吸着量 (JIS K 6221 で測定) は 2 0 mg/g 以上、好ましくは 3 0 mg/g 以上、特に好ましくは 5 0 mg/g 以上、最も好ましくは 8 0 mg/g 以上であり、ジブチルフタレート (DBP) 吸油量 (JIS K 6221 で測定) は 5 0 ml/100g 以上、好ましくは 6 0 ml/100g 以上、特に好ましくは 7 0 ml/100g 以上、最も好ましくは 1 0 0 ml/100g 以上である。

【 0 0 6 0 】

好ましいカーボンプラックの市販品の代表例としては、例えば、電気化学製のアセチレンブラック、三菱化学製のカーボンプラック # 2 0 (B), # 3 0 (B), # 3 3 (B), # 4 0, # 4 1 (B), # 4 4 (B), # 4 5 (B), # 5 0, # 5 5, # 1 0 0, # 6 0 0, # 9 5 0, # 1 0 0 0, # 2 2 0 0, # 2 2 0 0 (B), # 2 4 0 0 (B), MA 8, MA 11, MA 100 等が挙げられるが、本発明ではこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 1 】

遮光性物質を熱可塑性樹脂に混練する形態を大別すると、以下のようになる。

(1) 均一着色ペレット状;

カラーコンパウンドといわれ、最も一般的に用いられているもの

(2) 分散生粉末状;

ドライカラーとも呼ばれ、種々の表面処理剤で処理し、さらに分散助剤を加えて微粒子状に粉碎した粉末状のもの

(3) ペースト状;

可塑剤等に分散させたもの

(4) 液状;

リキッドカラーとも呼ばれ、界面活性剤等に分散させた液状のもの

(5) マスターバッチペレット状;

着色しようとするプラスチック中に高濃度に分散させたもの

(6) 潤性粒粉末状;

プラスチック中に高濃度に分散させた後、粒粉末状に加工したもの

(7) 乾燥粉末状；

普通の無処理の乾燥粉末状のもの

【 0 0 6 2 】

上記配合形態の中では、作業場の汚染防止やコストの点からマスターバッチ法が好ましい。特公昭 6 3 - 1 8 6 7 4 0 号公報において、遮光性物質を特定エチレン・エチルアクリレート共重合体樹脂に分散させた着色マスターバッチ用樹脂組成物が開示されている。

【 0 0 6 3 】

カーボンブラックの次に好ましい遮光性物質は Larsen の油浸法で測定した屈折率が 1.50 以上の無機顔料と各種の金属粉末、金属フレーク、金属ペースト、金属繊維及び炭素繊維である。好ましい屈折率が 1.50 以上の無機顔料と金属粉末の代表例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、（
）内の数字は屈折率を示す。

【 0 0 6 4 】

屈折率が 1.50 以上の無機顔料としては、例えば、ルチル型酸化チタン (2.75)、炭化ケイ素 (2.67)、アナターゼ型酸化チタン (2.52)、酸化亜鉛 (2.37)、酸化アンチモン (2.35)、鉛白 (2.09)、亜鉛華 (2.02)、リトポン (1.84)、ジルコン (1.80)、コランダム (1.77)、スピネール (1.73)、アパタイト (1.64)、バライト粉 (1.64)、硫酸バリウム (1.64)、マグネサイト (1.62)、ドロマイト (1.59)、炭酸カルシウム (1.58)、タルク (1.58)、硫酸カルシウム (1.56)、無水ケイ酸 (1.55)、石英粉 (1.54)、水酸化マグネシウム (1.54)、塩酸性炭酸マグネシウム (1.52)、アルミナ (1.50) 等がある。特に好ましいものは、屈折率が 1.56 以上、最も好ましいものは 1.60 以上の遮光性物質である。

【 0 0 6 5 】

なお、屈折率が 1.50 未満の無機顔料、例えばケイ酸カルシウム (1.46)、ケイ藻土 (1.45)、含水ケイ酸 (1.44) 等は遮光能力が小さいので多量の添加が必要となり、ブロッキング防止剤としては好ましいが、遮光性物質としての使用は好ましくない。

【 0 0 6 6 】

また、最近の海外旅行ブームにより、空港での手荷物検査においてX線を用いた検査機にISO感度が400以上の高感度写真フィルムを通過させるとX線によりカブリが発生しやすくなる。これを防止するために比重が3.1以上、好ましくは3.4以上の遮光性物質を用いることが好ましい。比重が3.1以上、好ましくは3.4以上、特に好ましくは4.0以上の遮光性以外にX線遮断性を有する遮光性物質の形態は以下に代表例を例示したものに限定されず、いかなる形態、例えば顔料、粉末、フレーク、ウイスキー、ファイバー等であってよい。

【0067】

比重が3.1以上の遮光性物質としては、例えば、炭化ケイ素、硫酸バリウム、二硫化モリブデン、酸化鉛（鉛白）、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム、チタン酸バリウム、銅粉末、鉄粉末、黄銅粉末、ニッケル粉末、銀粉末、鉛粉末、銅粉末、亜鉛粉末、タングステンウイスキー、窒化ケイ素ウイスキー、銅ウイスキー、鉄ウイスキー、ニッケルウイスキー、クロムウイスキー、ステンレス粉およびウイスキー、マグネサイト、アパタイト、スピネール、コランダム、ジルコン、三酸化アンチモン、炭酸バリウム、亜鉛華、酸化クロミニウム、錫粉およびこれらの混合物等がある。

【0068】

これらの遮光性物質の中で、特にX線遮断性を付与するのに好ましい遮光性物質はジルコン、コランダム、硫酸バリウム、塩化バリウム、チタン酸バリウム、鉛粉末、酸化鉛、亜鉛粉末、亜鉛華、錫粉末、ステンレス粉末、ステンレスウイスキー、酸化鉄、タングステンウイスキー、ニッケルウイスキーである。

【0069】

ISO感度が400以上の超高感度写真感光材料用樹脂成形品として特に好ましい遮光性物質は屈折率が1.50以上、比重が3.1以上であり、最も好ましいのは屈折率が1.56以上、比重が3.4以上の遮光性物質である。これらの遮光性物質の含有量は層厚や使用する樹脂の種類によって変化するが、0.05～40重量%が好ましい。

【0070】

また、遮光性物質としては、ブリードアウトしやすい滑剤、酸化防止剤、有機

造核剤、界面活性剤を吸着させたり、脱臭剤、芳香剤、脱酸素剤等を吸着させる効果を有する吸油性無機顔料を用いることも好ましい。吸油性無機顔料の代表例としては亜鉛華 (52)、アスベスチン (50)、クレー (51)、酸化チタン (56)、カオリン (60)、タルク (60)、カーボンプラック (60以上)、活性炭等がある。() 内の数字は吸油量 (J I S K 6221の吸油量A法で測定。単位ml/100g) を示す。

【 0 0 7 1 】

金属粉末 (金属ペーストも含む) の代表例としては、アルミニウム粉末、アルミニウムペースト、銅粉末、ステンレス粉末、鉄粉末、ニッケル粉末、黄銅粉末、銀粉末、錫粉末、亜鉛粉末、スチール粉末等がある。然しアルミニウム粉末とアルミニウムペースト、ステンレス粉末、銀粉末以外は写真感光材料の写真性に対して悪影響を及ぼす場合があるので、写真感光材料に直接接触する用途の樹脂成形品として使用する場合には注意が必要である。

【 0 0 7 2 】

アルミニウム粉末は、本発明ではアルミニウム粉末及びアルミニウムペーストを含めた意味であり、アルミニウム粉末の表面を表面被覆物質で被覆したものと、アルミニウムペーストより低揮発物質を除去したものを熱可塑性樹脂に混練したものが好ましい。均一分散性、成形性、写真性、外観の優れた、臭いの少ないアルミニウム粉末とするには、平均粒径が $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 45 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.8 \sim 40 \mu\text{m}$ 、平均厚さが $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.08 \sim 0.35 \mu\text{m}$ 、各種脂肪酸含有量が5重量%以下、好ましくは4重量%以下、特に好ましくは3重量%以下のアルミニウム粉末である。

【 0 0 7 3 】

ここにアルミニウムペーストとは、ボールミル法、スタンプミル法、又はアトマイズ法等の公知の方法でアルミニウム粉末を作るときに、ミネラルスピリットと少量のステアリン酸、パルミチン酸又はオレイン酸等の高級脂肪酸の存在のもとにペースト状に作ったものである。

【 0 0 7 4 】

本発明に使用される熱可塑性樹脂組成物においては、このアルミニウムペーストと各種芳香族モノビニル樹脂であるスチレン系樹脂（ポリスチレン樹脂、ゴム含有ポリスチレン樹脂、ABS樹脂等）、ポリオレフィン熱可塑性樹脂（各種ポリプロピレン樹脂、プロピレン- α オレフィン共重合体樹脂、各種ポリエチレン樹脂、酸変性樹脂、エチレン- α オレフィン共重合体樹脂、EVE樹脂、EEA樹脂、EAA樹脂等）、低分子量のポリオレフィン樹脂、各種熱可塑性エラストマー（Thermoplastic elastomer、以後TPEと表示、代表例としては、ポリブタジエン又はポリイソプレンのソフトセグメントと、ポリスチレンのハードセグメントとからなるブロック共重合体であるポリスチレン系TPE、ポリオレフィン系TPE、1, 2ポリブタジエン系TPE、ポリウレタン系TPE、ポリエステル系TPE、ポリアミド系TPE、塩素化ポリエチレン系TPE、ポリフルオロカーボン系TPE等、特にポリスチレン系TPEとポリオレフィン系TPEとポリエステル系TPEとが好ましい。）、パラフィンワックス、粘着性付与剤（テルペン系樹脂、クマロンインデン系樹脂、石油系樹脂、鉱油等）、防黴剤（銅-8-キノリノレート、ビス（トリブチル錫）オキシド、トリブチル錫アセテート、ビス（トリブチル錫）トリサルファイド、トリブチル錫ラウレート等）、金属石けん等の分散剤等を加熱混練し、低揮発物質（主として悪臭が強いミネラルスピリット、ホワイトスピリット）を真空ポンプ等で除去した揮発物質の含有量が3%以下、好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下のものをアルミニウムペーストコンパウンド樹脂、アルミニウムペーストマスターバッチ樹脂として使用することが好ましい。

【0075】

特にアルミニウムペーストマスターバッチ樹脂として使用するのが写真感光材料への悪影響や悪臭をなくすために好ましい。例えばアルミニウムペースト含有率40重量%のマスターバッチ樹脂中のミネラルスピリット含有量が1.0重量%であっても、これを写真感光材料用樹脂成形品中でのアルミニウムペースト濃度を2重量%にしようとする、アルミニウムペーストマスターバッチ1重量部に対してナチュラル樹脂（希釈用樹脂）19重量部を混練することになり、樹脂成形品中には成形中にミネラルスピリットが加熱によりガスとして除去される分もある

ので、ミネラルスピリット含有量は0.05重量%以下になる。その結果、写真感光材料の写真性への悪影響もなくなる上、悪臭も低減される。

【 0 0 7 6 】

またアルミニウム粉末とは、溶融アルミニウムをアトマイズ法、粒化法、回転円盤滴下法、蒸発法等により粉末状にしたものの外、アルミニウム箔をボールミル法やスタンプミル法等で粉砕してフレーク状にしたものを含む。アルミニウム粉末単体では不安定なのでアルミニウム粉末表面を不活性にする各種の公知の表面被覆処理が施される。

【 0 0 7 7 】

特に写真感光材料の写真性に悪影響を与えない圧延油を用いて所定の厚さ（5～20 μ m、好ましくは6～15 μ m、特に好ましくは7～10 μ m）に圧延したアルミニウム箔をシュレッダー等で切断し、焼き鈍しするとともに脂肪酸を除去し、しかる後この切断したアルミニウム箔に対して5重量%以下の炭素数が8以上の脂肪酸（化合物を含む）を添加する。そして、ボールミル、スタンプミル、振動ミルおよびアトライターから選んだ粉砕機の1つ以上を用いて平均粒子径が0.3～50 μ m、平均厚さ0.03～0.5 μ mで、脂肪酸含有量が5重量%以下のアルミニウム粉末にした。本発明では、このアルミニウム粉末が分散性、写真性、光沢が優れ臭いが少ないので特に好ましい。

【 0 0 7 8 】

成形性の良化、成形品の品質、遮光性の確保、物理強度確保、写真感光材料の写真性能の確保、経済性等の点から、樹脂成形品中の遮光性物質の好ましい合計含有量を0.05～40重量%にしている。しかし、この含有量は遮光性物質の遮光能力や成形品の肉厚によって適宜、変化する。したがって、遮光性物質の合計含有量是用いる遮光性物質の遮光能力に応じて適宜調整すればよく、遮光能力が優れているカーボンプラック、酸化チタン、およびアルミニウム粉末の場合は、遮光性、経済性、物理強度、成形性等のバランスの点から、合計含有量を0.05～20重量%とするのが好ましく、より好ましくは0.1～15重量%、特に好ましくは0.15～10重量%、最も好ましくは0.2～5重量%である。

【 0 0 7 9 】

合計含有量が0.05重量%未満であると成形品の肉厚を非常に厚くしないと遮光能力が不足し光カブリを発生する。しかも、この含有量のまま十分な遮光性を得るために写真感光材料用樹脂成形品の厚さを大きくすると、写真感光材料用樹脂成形品の成形サイクルが長くなり（冷却時間が長くなるため）、ヒケマーク（Sink mark）が発生し、そりや振れも発生しやすくなり、樹脂使用量も多く高価になるので、実用化困難である。

【0080】

この反対に、含有量が40重量%を超えると、分散性が悪化し、ミクログリッド（凝集不純物）の発生が多くなり、写真感光材料に圧力カブリや擦り傷を発生させたり、写真感光材料用樹脂成形品中の水分量がカーボンブラックに吸着した水分増加により多くなり、写真感光材料の写真性に悪影響（カブリの発生、感度異常、発色異常等）を及ぼす。さらに、写真感光材料用樹脂成形品の成形性悪化（発泡、銀条、焼け、ピンホール、ショートショット等の成形故障が発生）や物理強度の低下となり実用化困難である。

【0081】

遮光性物質を含有する樹脂組成物は、樹脂組成物中の揮発成分（大部分は水分）が0.50重量%以下になるように乾燥させてから使用するのが、写真感光材料の写真性への悪影響を抑えるとともに、発泡や銀条等の発生を抑えて形性の悪化を防止する上で好ましい。より好ましくは0.40重量%以下、特に好ましくは0.30重量%以下、最も好ましくは0.20重量%以下である。なお、樹脂組成物の乾燥は、加熱したり、真空にしたり、加熱・真空に行えばよい（例えば、70℃で3時間乾燥）。

【0082】

遮光性物質の樹脂中への分散性向上、樹脂流動性向上、写真感光材料に摩擦カブリや圧力カブリ、擦り傷等を発生させるミクログリットの発生防止、写真性に有害な揮発性物質の発生を防止、吸湿抑制、及び金型表面汚れ防止等の点から、遮光性物質の表面を被覆する表面被覆物質を用いることが好ましい。表面被覆物質の代表例を以下に示す。遮光性物質の表面被覆物質の被覆量は遮光性物質100重量部に対して0.1～200重量部、好ましくは0.5～150重量部、よ

り好ましくは1～100重量部、特に好ましくは2～80重量部、最も好ましくは5～60重量部である。

【0083】

(1) カップリング剤

1) アジドシラン類を含むカップリング剤被覆 (特開昭62- 32125号公報等) 等に開示)

2) シラン系カップリング剤被覆 (アミノシラン等)

3) チタネート系カップリング剤被覆

(2) シリカを沈着させ、つづいてアルミナを沈着被覆

(3) ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩被覆

(4) ステアリン酸ソーダ、ステアリン酸カリウム、オキシ・エチレンドデシル・アミン等の界面活性剤被覆

(5) バリウムイオンの過剰量の存在下に硫化バリウム水溶液と硫酸水溶液とを反応させ、平均粒子径 $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の硫酸バリウムを生成させ、この水スラリーにケイ酸アルカリ水曜液を加えて硫酸バリウムの表面にケイ酸バリウムを生成させ、次いでスラリーに鉍酸を加え、上記ケイ酸バリウムを含水シリカに分解して硫酸バリウム表面に沈着させ被覆。

【0084】

(6) 金属水和酸化物 (チタン、アルミニウム、セリウム、亜鉛、鉄、コバルト、又はケイ素の水酸化物の1種又は2種以上) 及び金属酸化物 (チタン、アルミニウム、セリウム、亜鉛、鉄、コバルト又はケイ素の酸化物の1種及び2種)、または前述した金属水和酸化物又は金属酸化物の一方のみからなる組成物で表面被覆。

【0085】

(7) 分子内にアジリジン基、オキサゾリン基及びN-ヒドロキシアルキルアミド基よりなる群から選択される1種又は2種以上の反応基を有する重合体を被覆

(8) ポリオキシアルキレンアミン化合物を表面被覆

- (9) セリウムカチオン、選択された酸アニオン及びアルミナで表面被覆
- (10) 置換基に α -ヒドロキシカルボン酸残基を有するアルコキシタン誘導体で表面被覆。
- (11) ポリテトラフルオロエチレンで表面被覆
- (12) ポリジメチルシロキサン又はシリコン変性体で表面被覆
- (13) リン酸エステル化合物で表面被覆
- (14) 2～4 価アルコールで表面被覆

【 0 0 8 6 】

- (15) ポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス）で表面被覆。
- (16) 含水酸化アルミニウムを表面被覆
- (17) シリカ又は亜鉛化合物（塩化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛等の 1 種又は 2 種以上組み合わせたもの）で表面被覆。
- (18) ポリヒドロキシ飽和炭化水素で表面被覆
- (19) 界面活性剤（カチオン系、ノニオン系、両性イオン系）で表面被覆
- (20) 有機金属キレート化合物（特に β -ジチトンキレート化合物が写真性、分散性向上等が優れているので好ましい。）で表面被覆、等。

【 0 0 8 7 】

上記遮光性物質の表面被覆物質の中では、写真感光材料の写真特性（カブリ発生、感度異常、発色異常等）に悪影響が少なく、遮光性物質の分散性向上、ブツの発生減少、樹脂の流動性向上等の効果が優れた(1)、(3)、(12)、(15)、(16)、(18)、(19)、(20)が特に好ましい。

【 0 0 8 8 】

上記の表面被覆物質の他に、表面被覆効果以外の効果も有する物質、例えば各種帯電防止剤、滑剤、防滴剤等も遮光性物質と併用することにより、遮光性物質の表面を被覆するのが好ましい。特に、炭素数が 20～40 の脂肪族モノカルボン酸と炭素数が 20～40 の脂肪族 1 価アルコールとのエステルを添加することにより、写真感光材料の写真性への悪影響防止、遮光性物質の分散性向上、樹脂

の流動性向上等の効果に加えて、射出成形機のモーター負荷を小さくして成形性を向上し、樹脂成形品の外観を優れたものにする等の効果を発揮できる。

【 0 0 8 9 】

モノカルボン酸の例としては、モンタン酸、メリシン酸、セロチン酸、グリシン酸、ラクセル酸等が挙げられる。1価アルコールの例としては、モンチルアルコール、メリシルアルコール、ラクシルアルコール、セリルアルコール、グリシルアルコール等が挙げられる。

【 0 0 9 0 】

これらは、熱可塑性樹脂の流動性を向上させると共に、均一混練を達成せしめるので前記遮光性物質の表面被覆物質としても非常に優れている。さらに、後記無機及び有機造核剤、もしくはこれらのうちの一方の分散剤として表面被覆に用いると飛散防止、ブリードアウト防止、均一分散性向上、樹脂流動性向上等種々の優れた効果を発揮する。

【 0 0 9 1 】

これらの表面被覆物質の添加量は、遮光性物質100重量部に対して、0.1～50重量部、好ましくは0.5～40重量部、より好ましくは1～30重量部、最も好ましくは1.5～20重量部とするのがよい。表面被覆物質の添加量が0.1重量部未満であると、被覆効果がほとんど発揮されない。また、添加量が50重量部を超えると、ブリードアウトの発生量が経時的に増加するとともに、射出成形機のスクリュウと樹脂との間でスリップが発生して吐出量の変動する。この結果、成形品の厚さのバラツキが大きくなり、さらにショートショット等も発生しやすくなり、実用化が困難である。

【 0 0 9 2 】

また、着色用遮光性物質を熱可塑性樹脂組成物中に添加して半透明又は不透明に着色してもよい。これにより遮光性が向上し、剛性が大きくなり、また成形性が改良され、樹脂の着色故障やブツが目立たなくなり、外観が美しくなり、商品価値が上がるので好ましい。さらに、写真フィルムパトローネ用容器等では、容器本体や容器蓋を着色することにより、不透明や半透明または透明である容器内の写真感光材料の種類の識別に利用できるのも好ましい（例えば、容器蓋の着色

が、赤ーリバーサルフィルム、緑ーISO感度400カラーネガフィルム、黒ーISO感度800カラーネガフィルム、白ーマイクロフィルム）。着色用遮光性物質としては染料、着色顔料、白色顔料、金属粉末、金属繊維、金属フレーク、カーボンブラック等がある。

【0093】

次に色別の着色用遮光性物質の代表例をあげる。

黒色； カーボンブラック、鉄黒（四三酸化鉄）、黒鉛（グラファイト）、ミネラルブラック、アニリンブラック等

白色； 酸化チタン、炭酸カルシウム、雲母、亜鉛華、クレー、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アンチモン白、鉛白、リトポン、ケイ酸マグネシウム等

黄色； チタンイエロー、黄色酸化鉄、クロムイエロー、クロムチタニウムイエロー、ジスアゾ顔料、バット顔料、キノフタレン顔料、イソインドリノン、ジnkイエロー、カドミウムイエロー、黄土、ピグメントイエローL、ハンザイエロー3G等

【0094】

赤色； ベンガラ、ジスアゾ顔料、ベルレン顔料、モノアゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、カドミウムレッド、ボンレッド2B、カーミン6B、ピラゾロンレッド、レーキレッドC、鉛丹、パーマネントレッド4R等

青色； コバルトブルー、群青、紺青、フタロシアニンブルー、シアニンブルー、インダンスレンブルー、インジゴ、シアニンブルー等

緑色； 酸化クロムグリーン、チタニウムグリーン、ジnkグリーン、エメラルドグリーン、コバルトグリーン、ピグメントグリーン、フタロシアニングリーン、シアニングリーン等

銀色； アルミニウム粉末、アルミニウムペースト、スズ粉末等

金色； 銅粉末、銅合金粉末、アルミニウム粉末と黄色系顔料併用、アルミニウムペーストと黄色系顔料併用等

があるが、遮光性を確保する場合には、特にカーボンブラックと鉄黒が安価で樹脂の斑点状着色故障やブツ（異物状の固まり）が目立たない、遮光能力が優れる、写真性が良好である、酸化防止相乗効果を有する等の点で好ましい。

【 0 0 9 5 】

包装体やカートリッジ本体等にカラー印刷を施す場合は外観、印刷の彩光等の点から白色、灰色、黄色、金色または銀色に着色することが好ましい。太陽光下で長時間使用したり、太陽光下に長期間放置されたり、砂漠等でも使用される写真感光材料用樹脂成形品であるカメラ、A P S 用の樹脂製写真フィルムカートリッジ、写真フィルム用スプール、シート写真フィルムパック、シート写真フィルムパックホルダー、及びレンズ付きフィルムユニット等の場合には、白色、銀色、黄色及び金色等の着色用遮光性物質を単独又は2種類以上併用して光反射性の色に着色することが好ましい。

【 0 0 9 6 】

上述した遮光性物質の他に、熱可塑性樹脂には、一般に熱可塑性樹脂に添加される公知の添加剤、すなわち、滑剤、酸化防止剤やラジカル捕獲剤などの各種酸化防止物質、造核剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤や老化防止剤等の安定剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、離型剤等も要求される性能に応じて適宜添加することができる。

【 0 0 9 7 】

これらの添加剤のうち、まず、滑剤について説明する。熱可塑性樹脂に滑剤を混練することにより、熱可塑性樹脂の流動性が向上し、その結果、成形性が改良される。また、滑剤を添加することにより遮光性物質の分散性も向上させることができる。以下に、市販されている代表的な滑剤名とその製造メーカー名を併せて記載する。

【 0 0 9 8 】

1. 脂肪酸アミド系滑剤：

〔飽和脂肪酸アミド系滑剤〕

- (1) ベヘニン酸アミド系滑剤；ダイヤミットKN（日本化成）等
- (2) ステアリン酸アミド系滑剤；

アーマイドHT（ライオン油脂）、アルフローS-10（日本油脂）、脂肪酸アマイドS（花王）、ダイヤミット200（日本化成）、ダイヤミッドAP-1（日本化成）、アマイドS・アマイドT（日東化学）、

ニュートロン-2 (日本精化) 等

【0099】

〔ヒドロキシステアリン酸アミド系滑剤〕

(1) パルチミン酸アミド系滑剤；

ニュートロンS-18 (日本精化)、アマイドP (日東化学) 等

(2) ラウリン酸アミド系滑剤；

アーマイドC (ライオン・アクゾ)、ダイヤミッド (日本化成) 等

【0100】

〔不飽和脂肪酸アミド系滑剤〕

(1) エルカ酸アミド系滑剤；

アルフローP-10 (日本油脂)、ニュートロン-S (日本精化)、

LUBROL (I・C・I)、ダイヤミッドL-200 (日本化成) 等

(2) オレイン酸アミド系滑剤；

アーモスリップCP (ライオン・アクゾ)、ニュートロン (日本精化)

、ニュートロンE-18 (日本精化)、アマイドO (日東化学)、ダイヤ

ミッドO-200・ダイヤミッドG-200 (日本化成)、アルフローE-

10 (日本油脂)、脂肪酸アマイドO (花王) 等

【0101】

〔ビス脂肪酸アミド系滑剤〕

(1) メチレンビスヘベニン酸アミド系滑剤；

ダイヤミッドNKビス (日本化成) 等

(2) メチレンビスステアリン酸アミド系滑剤；

ダイヤミッド200 ビス (日本化成)、アーモワックス (ライオン・アク

ゾ)、ビスアマイド (日東化学) 等

(3) メチレンビスオレイン酸アミド系滑剤；ルブロンO (日本化成) 等

(4) エチレンビスステアリン酸アミド系滑剤；

アーモスリップEBS (ライオン・アクゾ) 等

(5) ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド系滑剤；

アマイド65 (川研ファインケミカル) 等

(6) ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド系滑剤；

アマイド 6 0 (川研ファインケミカル) 等

【 0 1 0 2 】

2. 炭化水素系滑剤：

流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン、ポリエチレンワックス（数平均分子量が10,000以下、好ましくは 8,000以下、特に好ましくは 6,000以下である。）、ポリプロピレンワックス（数平均分子量が10,000以下、好ましくは 8,000以下、特に好ましくは 6,000以下である。）、塩素化炭化水素、フルオロカルボン等

【 0 1 0 3 】

3. 脂肪酸系滑剤：

高級脂肪酸（ C_{12} 以上が好ましい、具体的にはカプロン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸、パルチミン酸等）、オキシ脂肪酸等

4. エステル系滑剤

脂肪酸の低級アルコールエステル、脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステル等

5. アルコール系滑剤：

多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール等

【 0 1 0 4 】

6. 脂肪酸金属塩系滑剤（金属石けん）：

カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、コハク酸、ベヘニン酸、ベヘン酸、リノール酸、ステアリル乳酸、乳酸、フタル酸、安息香酸、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、ナフテン酸、オレイン酸、エルシン酸、バルミチン酸、モンタン酸、エルカ酸等の炭素数が6～50個、好ましくは10～40個、特に好ましくは10～30個の脂肪酸とリチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、スズ、鉛等の金属との化合物が挙げられ、好ましいものはステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイ

ン酸マグネシウム、オレイン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛、バルチミン酸カルシウム等である。

【0105】

7. シリコーン系滑剤：

各種グレードのジメチルポリシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、オレフィン変性シリコーン、アミド変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、 α -メチルスチレン変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールで変性したポリエーテル変性シリコーン、オレフィン／ポリエーテル変性シリコーン、ポリジメチルシロキサン等があり、本発明ではいずれも使用が可能である。

【0106】

上記の各種滑剤の中で、写真感光材料用樹脂成形品に適用する場合に好ましいものとしては、まず、脂肪酸金属塩系滑剤があげられる。これは、滑性効果は小さいが、樹脂中の触媒残渣やハロゲン化合物を中和したり、遮光性物質の分散性を良化する働きをする。この脂肪酸金属塩系滑剤は、写真感光材料の写真性良化、射出成形機のスクリーやシリンダー及び金型の防錆効果、ブツ発生防止等の点から好ましい。

【0107】

次に、シリコーン系滑剤があげられる。シリコーン系滑剤は、樹脂流動性の向上、滑性の向上、物理強度向上、成型サイクルの短縮等の効果を発揮するだけでなく、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすこともない。また、シリコーン系滑剤は、遮光性物質と併用すると、遮光性物質の分散性の向上、樹脂を白濁させてヘイズ（ASTM D-1003）を大きくさせる結果、着色力の向上、遮光性の向上等の予想外の効果を発揮するので好ましい。

【0108】

このシリコーン系滑剤の中でも、特に好ましいものとして、まず、直鎖状ジオルガノポリシロキサンを主体とするジメチルポリシロキサンとポリメチルフェニルシロキサンがある。このうち、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことが

なく、物理強度向上、遮光性向上、滑性向上、成形性向上等、多くの効果を発揮する点で、23℃の粘度が50～100000センチストークスのジメチルポリシロキサンがより好ましい。取扱い性、写真性、コストを考えた場合は、23℃の粘度が5000～50000センチストークスのジメチルポリシロキサンが最も好ましい。23℃の粘度が50センチストークス未満では、写真性に悪影響を及ぼしたり、ブリードアウトが激しくなり、実用化が困難である。また100000センチストークスを越えると、製造が難しくなるために高価になるとともに、粘度が高すぎて取扱いが難しくなる。

【0109】

次に、写真感光材料の写真性に悪影響を与えることが少なく、滑性効果の大きいものとして、オレフィン変性シリコーン、アミド変性シリコーン、ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、オレフィン／ポリエーテル変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーンがある。

【0110】

これらシリコーン系オイルは、成形品の物理強度を向上させ、表面硬度を向上させ、成形サイクルを短縮し、摩擦係数を改良し、摺動抵抗を低下させ、ウエルトラインやショートショットが発生しない美しい外観と、寸法精度や耐摩耗性や耐傷性に優れた、フィルム巻き上げ抵抗の小さいカメラ適性の優れた特性を有する写真感光材料用樹脂成形品を得ることが出来る。又摺動による光沢の低下を防止して、美しい外観を有する写真感光材料用樹脂成形品を得ることが出来る。

【0111】

上記シリコーン系オイルは、常温における粘度は1000～100000センチストークスの範囲が好ましく、特に好ましくは3000～60000センチストークス、最も好ましくは5000～30000センチストークスの高粘度のものがよい。添加量は種類、使用目的により異なるが、0.01～5.0重量%、好ましくは0.02～4.0重量%である。更に好ましくは0.03～3.0重量%、特に好ましくは0.04～2.0重量%である。

【0112】

これらシリコーン系滑剤は、単独で用いても2種類以上で用いても、また、他

の滑剤や可塑剤と併用してもよい。このようなシリコン系オイル添加の効果は、以下の通りである。

(1) 樹脂の流動性を向上し、スクリュウのモーター不可を小さくし、メルトフラクチャー発生を防止する。

(2) ブリッドアウトして白粉状になる脂肪酸アミド等の滑剤を添加しなくとも滑性を十分確保できる。

(3) 射出成形品を白濁させ、遮光能力を向上できる。

(4) 射出成形品の物理強度を向上できる。

(5) 射出成形品の表面硬度を向上させ、耐摩耗性や耐傷性を向上できる。

【0113】

以上の各種の滑剤の添加量は、樹脂や滑剤の種類や使用目的に応じて変動するが、0.01～5.0重量%、好ましくは0.02～4.0重量%、より好ましくは0.03～3.0重量%、特に好ましくは0.04～2.0重量%、最も好ましくは0.05～1.0重量%である。

【0114】

次に、酸化防止物質について説明する。酸化防止物質は、熱可塑性樹脂の熱劣化や、各種の添加剤の熱分解を防止する。熱可塑性樹脂の熱劣化を防止することで、熱可塑性樹脂の流動性が著しく変化したり、ブツ（異物状の固まり）が発生するのを防止することができる。これにより、写真フィルムに圧力カブリやフィルム傷が生じることを防止することができる。

【0115】

この酸化防止物質には、酸化防止剤の他に、ラジカル捕獲剤、ハイドロタルサイト化合物、及びこれら酸化防止物質と併用することにより、酸化防止効果を向上する酸化防止相乗効果剤などがある。写真感光材料用樹脂成形品中には、これらのうち少なくとも1種類以上添加することが好ましい。

【0116】

熱分解物資を写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさない量に減少安定化させたり、反応安定化させたり、又は、吸着安定化させるためには、公知の各種化合物、例えばヒドラジン化合物、尿素化合物等を合わせて添加することが好ましい。

【0117】

酸化防止物質の添加量は、0.001～1.0重量%、好ましくは0.005～0.7重量%、特に好ましくは0.01～0.45重量%、最も好ましくは0.02～0.3重量%である。添加量が0.001重量%未満であると添加効果がなく混練経費増になるだけである。また、添加量が1.0重量%を越えると、酸化・還元作用を利用している写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすと共に射出成形品の表面にブリードアウトして外観を悪化させる。更に、金型表面にブレードアウトして射出成形品の外観を悪化させたり、発煙が多くなり射出成形現場の環境を悪化させる。

【0118】

各種酸化防止物質のうち、まず、酸化防止剤の代表例を例示する。

(イ) フェノール系酸化防止剤；

ビタミンE（トコフェロール）、トコフェロール類二量体（ α -トコフェロール、 β -トコフェロール、5,7-ジメチルトコロール等）、6-tert-ブチル-3-メチルフェニール誘導体、2,6-ジ-tert-ブチル-Pクレゾール、2,2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）、4,4'-ブチリデンビス（6-tert-ブチル-m-クレゾール）、4,4'-チオビス（6-tert-ブチル-m-クレゾール）、4,4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、アルキル化ビスフェノール、スチレン化フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-（3'・5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピネート、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェニール）、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、ステアリル- β （3・5-ジ-4-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、1・1・3-トリス（2-メチル-4ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、1・3・5トリメチル-2・4・6-トリス（3・5-ジ-tert-ブチル-4ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス〔メ

チレン-3 (3'・5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン等。

【0119】

(ロ) ケトンアミン縮合系酸化防止剤；

6-エトキシ-2・2・4-トリメチル-1・2-ジヒドロキノリン、2・2・4-トリメチル-1・2-ジヒドロキノリンの重合体、トリメチルジヒドロキノリン誘導体等。

【0120】

(ハ) アリルアミン系酸化防止剤；

フェニル- α -ナフチルアミン、N-フェニル- β -ナフチルアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-P-フェニレンジアミン、N・N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミン、N・N'-ジ- β -ナフチル-P-フェニレンジアミン、N-(3'-ヒドロキシブチリデン)-1-ナフチルアミン等。

【0121】

(ニ) イミダゾール系酸化防止剤；

2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール等。

【0122】

(ホ) ホスファイト系酸化防止剤；

アルキル化アリルホスファイト、トリス (モノ及び/又はジノニルフェニル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2・6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリリン酸ソーダ、トリ (ノニルフェニル) フォスファイト、2・2-メチレンビス (4・6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、トリス (2・4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリフェニルフォスファイト等。

【0123】

(ヘ) チオ尿素系酸化防止剤；

チオ尿素誘導体、1・3-ビス (ジメチルアミノプロピル) -2-チオ尿素等

【0124】

(ト) その他空気酸化に有用な酸化防止剤；

チオジプロピオン酸ジラウリル等。

【0125】

以上の酸化防止剤の中では、フェノール系酸化防止剤とホスファイト系酸化防止剤が、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことが少なく、かつ酸化防止効果が優れているので好ましい。また、特に好ましくはフェノール系酸化防止剤であり、ブリードアウトが少なく、光により着色して遮光能力が向上するという予想外の効果があり、かつ成形加工時の高温にも耐え、発煙量が少なく、写真感光材料の写真性に悪影響を与えることが少ない。

【0126】

フェノール系酸化防止剤のうちでも、各種のヒンダードフェノール系酸化防止剤が特に好ましい。以下にヒンダートフェノール系酸化防止剤の代表例を示す。

1, 3, 5-トリメチル2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、オクタデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナメート、2, 2', 2'-トリス [(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチルイソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジ-メチルベンジル) イソシアヌレート、テトラキス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) 4, 4'-ビフェニレンジ亜リン酸エステル、4, 4'-チオビス- (6-tert-ブチル-0-クレゾール)、2, 2'-チオビス- (6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、トリス- (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、2, 2'-メチレン-ビス- (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレン-ビス- (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス- (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチル

フェノール、4-ヒドロキシ・メチル-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール：2, 6-ジ-tert-4-n-ブチルフェノール、2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4, 4'-メチレン-ビス-(6-tert-ブチル-0-クレゾール)、4, 4'-ブチリデン-ビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、3・9-ビス[1・1-ジメチル-2-[β -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル] 2, 4・8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等が挙げられる。

【0127】

上述したような酸化防止剤は、燐系酸化防止剤と併用することが効果的である。更にまた、燐系酸化防止剤の少なくとも1種と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の少なくとも1種と、ハイドロタルサイト類化合物等の含水複塩化合物の少なくとも1種の合計3種類以上を併用することが特に好ましい。

【0128】

上記ビタミンE(トコフェロール)、トコフェロール類二量体(α -トコフェロール、 β -トコフェロール、5, 7-ジメチルトコール等)は、優れた酸化防止作用の他に、成形品を黄色に着色させてカーボンブラック等の遮光性物質と併用すると、遮光能力をカーボンブラック等の遮光性物質の単独添加の場合よりも向上させ、かつ、分散性も向上させる等の予想外の効果を発揮させることができる。

【0129】

このため、遮光性物質の添加量を10%以上減少させても、カーボンブラック等の遮光性物質の単独添加の場合と同等の遮光性を有する樹脂成形品を得ることが可能になる。この結果、写真性の悪化防止、物理強度の向上、外観向上、材料費減少等の効果が発揮され、本発明の写真感光材料用樹脂成形品として特に好ましい。

【0130】

フェノール系酸化防止剤の市販品としては、チバガイギー社のイルガノックス各種(代表例としてはIreganox 1010やIreganox 107

6等)と住友化学(株)のSumilizer BH-T、Sumilizer BH-76、Sumilizer WX-R、Sumilizer BP-101等が挙げられる。また、2・6-ジ-ヒブチル-p-クレゾール(BHT)、低揮発性の高分子量フェノール型酸化防止剤(商品名Ireganox 1010、Ireganox 1076、TopanolCA、Ionox 330等)、ジウラリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネート、ジアルキルフォスフェート等の1種以上、特に2種以上を併用するのが効果的である。

【0131】

フェノール系酸化防止剤と燐系酸化防止剤とカーボンブラックと併用すると酸化防止効果が特に発揮されるので好ましい。その他、プラスチック・データ・ハンドブック(KK工業調査会発行)の794~799ページに開示された各種酸化防止剤や、プラスチック添加剤データ集(KK化学工業社)の327~329ページに開示された各種酸化防止剤や、PLASTICS AGE ENCYCLOPEDIA 進歩論 1986(KKプラスチック・エージ)の211~212ページに開示された各種酸化防止剤等を写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさないように種類や添加量を選択して用いることが可能である。

【0132】

2種以上の酸化防止剤の組み合わせとしては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とペンタエリスリトールホスファイト化合物系酸化防止剤との組み合わせ、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とジ有機ペンタエリスリトールジホスファイト化合物系酸化防止剤との組み合わせ、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と亜リン酸エステル系酸化防止剤との組み合わせ等、アルキル置換モノフェノール系酸化防止剤、及びアルキル置換多価フェノール系酸化防止剤、及び有機ホスファイト化合物系酸化防止剤、及び有機亜リン酸エステル系酸化防止剤、もしくは、このいずれか、もしくは2種類以上組み合わせから選択されたものがある。

【0133】

これらのなかでヒンダード系酸化防止剤が熱劣化しやすいが、遮光性物質の分

散性を良化し、触媒残渣を中和して、写真感光材料を写真性を改良したり、金型の鉄を含む金属設備の錆の発生を防止するステアリン酸亜鉛やステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩の熱劣化を防止することができ、ブツの発生を大幅に減少させることかできるのみならず、写真感光材料の写真性を良化させることができるため特に好ましい。

【 0 1 3 4 】

特に、遊離基連鎖停止剤の代表例である融点が 1 0 0℃以上、好ましくは 1 2 0℃以上の前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤の少なくとも 1 種と、過酸化物分解剤である燐系酸化防止剤の少なくとも 1 種とを併用して用いることが写真性を悪化させずに樹脂や添加剤の熱劣化防止効果を高めることができるので好ましい。

【 0 1 3 5 】

写真感光材料の写真性への悪影響が少なく、樹脂熔融温度（1 3 0～4 0 0℃）でも熱分解が少なく、経時によるブリードアウトも少ない等、多くの優れた特性を有する点から、分子量は 2 0 0 以上、好ましくは 3 0 0 以上、特に好ましくは 4 0 0 以上、最も好ましくは 5 0 0 以上のヒンダードフェノール系酸化防止剤と燐系酸化防止剤がよい。

【 0 1 3 6 】

次に、酸化防止物質の 1 つであるラジカル捕獲剤について説明する。本発明の写真感光材料用樹脂成形品中に含有させることが好ましいラジカル捕獲剤としては、例えば、1・1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、1, 3, 5-トリフェニルフェルダジル、2・2, 6・6-テトラメチル-4-ピペリドン-1-オキシル、N-(3-N-オキシアニリノ-1・3-ジメチルブチリデン)-アニリンオキシド、塩化第二鉄などのような高原子価金属塩、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジブチルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン、ハイドロキノン、t-ブチルカテコール、ジチオベンゾイルジスルフィド p, p'-ジトリルトリスルフィド、ベンゾキノン誘導体、ニトロ化合物、およびニトロソ化合物などを挙げることができる。

【 0 1 3 7 】

これらのうちでも、ハイドロキノンを用いることは特に好ましい。また、上記のラジカル捕獲剤は単独で用いてもよく、あるいは数種類を併用することもできる。添加量は、0.001～1.0重量％、好ましくは0.005～0.7重量％、特に好ましくは0.01～0.45重量％である。さらに各種の酸化防止剤や酸化防止相乗効果剤や、老化防止剤の1種以上とを併用することも好ましい。

【0138】

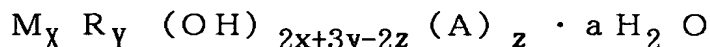
次に酸化防止相乗効果剤について説明する。酸化防止相乗効果剤は、上記酸化防止剤やラジカル捕獲剤、ハイドロタルサイト類化合物の1種以上と併用することにより、樹脂や低分子量の添加剤（滑剤や帯電防止剤や有機造核剤や防滴剤や相溶化剤等）の熱劣化や熱分解を防止し、物理強度の低下や樹脂の流動性が著しく変化したり、金型のゲート詰まりやショートショットやブツが発生するのを防止できる。さらに写真感光材料に悪影響を及ぼす熱分解物質の発生を防止する。このような作用をする酸化防止相乗効果剤としてはリン酸、クエン酸、リン酸化合物、クエン酸化合物等がある。特にリン酸金属塩とクエン酸金属塩が好ましい。添加量は、0.001～1.0重量％、好ましくは0.005～0.7重量％、特に好ましくは0.01～0.45重量％である。0.001重量％未満では添加効果がなく、1.0重量％を越えても増量効果が小さく、材料費増となるだけである。

【0139】

次に、酸化防止物質の1つであるハイドロタルサイト類化合物について説明する。写真感光材料用樹脂成形品中には、触媒残渣を中和したり、塩酸等のハロゲン化合物を吸収して写真性に悪影響を及ぼす物質を無害化したり、樹脂焼け故障等を防止したりするために以下に代表されるハイドロタルサイト類化合物、及び脂肪酸金属塩、またはこれらのいずれか一方を少なくとも、0.001～5.0重量％、好ましくは0.005～4.0重量％、特に好ましくは0.01～3.0重量％、最も好ましくは0.02～2.0重量％添加する。0.001重量％未満では添加効果が発揮されず、混練経費増となるだけであり、5.0重量％を越えても増量した添加効果がなく、ウェルドラインやブツの発生だけでなくコストアップとなる。

【0140】

ハイドロタルサイト類化合物は、一般式が、



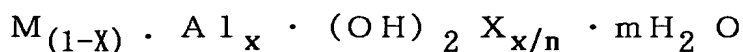
{MはMg、Ca又はZn、RはAl又はCr又はFe、AはCO₃ 又はHPO₄、x、y、z、aは正数}で示される複塩である。

【0141】

具体的な代表例を示すと、Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O、Mg₈Al₂(OH)₂₀CO₃ · 5H₂O、Mg₅Al₂(OH)₁₄CO₃ · 4H₂O、Mg₁₀Al₂(OH)₂₂(CO₃)₂ · 4H₂O、Mg₆Al₂(OH)₁₆HPO₄ · 4H₂O、Ca₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O、Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O、Mg_{4.5}Al₂(OH)₁₃ · 3.5H₂O等がある。

【0142】

または一般式が、



{ただし式中、Mはアルカリ土類金属およびZnを示す。Xはn価のアニオンを示す。

そして、xおよび、m、nは下記条件を満足する。

$$0 < x < 1$$

$$0 \leq m \leq 2$$

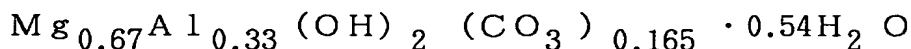
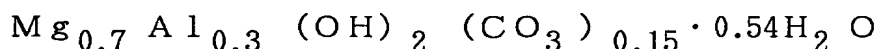
n = 1 ~ 4 の整数で表される屈折率が (Larsen の油浸法で測定) が1.40 ~ 1.55の範囲であるハイドロタルサイト類化合物である。}

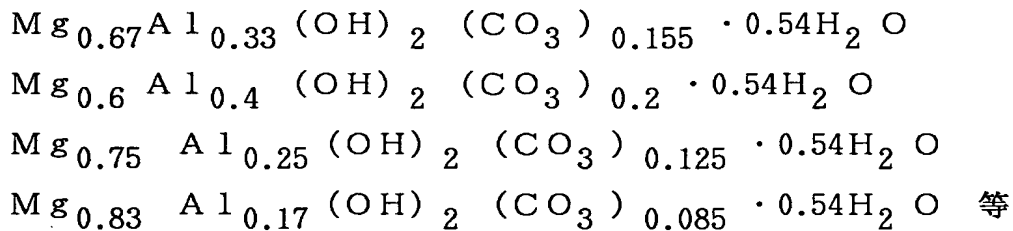
【0143】

上記式においてXで表されるn価のアニオンの例としては、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻、SiO₃²⁻、HPO₄²⁻、HBO₃²⁻、PO₄³⁻、Fe(CN)₆³⁻、Fe(CN)₄⁴⁻、CH₃COC⁻、C₆H₄(OH)COO⁻である。

【0144】

好ましい具体例を以下に示す。





【0145】

上述したようなハイドロタルサイト類化合物は、天然物であっても、合成品であってもよい。これらのハイドロタルサイト類化合物は、マグネシウム、アルミニウム等を主成分としており、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼしたり、成形機に用いられている金属の発錆の原因と考えられる塩素イオン等のハロゲン化イオンを吸着して無害化する能力に優れている。さらに熱可塑性樹脂中のモノマーや各種添加剤中の揮発性物質等写真性に悪影響を及ぼす物質を吸着安定化するものと推定される。ハイドロタルサイト類化合物の具体的な合成方法としては、例えば、特公昭46-2280号公報及び特公昭50-30039号公報等が開示されている公知の方法も使用できる。

【0146】

特に上記のハイドロタルサイト類化合物が好ましく、その結晶構造、結晶粒子径に制限されることなく使用可能である。ハイドロタルサイト類化合物の天然品としては、ハイドロタルク石、スチヒタイト、パイロオーライト等がある。これらのハイドロタルサイト類化合物は単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

【0147】

特に前述した各種酸化防止剤や、後述する各種脂肪酸金属塩と併用することが写真性を悪化させずに、遮光性物質やハイドロタルサイト類化合物の分散性向上の点で好ましい。また、成形等の加工性、物性等を特に向上させるためには平均2次粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、BET比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $40\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0148】

ハイドロタルサイト類化合物は、表面被覆物質で処理して利用するのが、分散性を向上させるので好ましい。表面被覆する事により、樹脂に対する分散性ないし親和性が一層向上し、成形適性、物理強度等も向上する。

【 0 1 4 9 】

このような表面被覆物質の例としては、前述の遮光性物質の表面被覆物質(1)～(20)等を用いることが出来るが、特に好ましいのは、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす触媒残渣や重金属を無害化させたり錆の発生を防止する働きを有する例えば、ラウリル酸ソーダ、ラウリル酸カリウム、オレイン酸ソーダ、オレイン酸カリウム、オレイン酸亜鉛、オレイン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ソーダ、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カリウム、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸ソーダ、パルミチン酸カリウム、カプリン酸ソーダ、カプリン酸カリウム、ミリスチン酸ソーダ、ミリスチン酸カリウム、リノール酸ソーダ、リノール酸カリウムなどのような高級脂肪酸の金属塩類を例示することができる。

【 0 1 5 0 】

また、ラウリル酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、リノール酸などに代表される高級脂肪酸類；ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機スルホン酸金属塩類；イソプロピルトリイメステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、ビニルトリエトキシシラン、ガンマメタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマグリシドオキシプロピルトリメトキシシランなどのようなカップリング剤類、高級脂肪酸アミド類、高級脂肪酸エステル類、シリコーン類、ワックス類の各種滑剤などを例示することができる。

【 0 1 5 1 】

これら表面被覆物質による表面被覆は、例えば、温水にハイドロタルサイト類化合物を懸濁した状態のところに、攪拌下に、高級脂肪酸のアルカリ金属塩の水溶液を加えることにより、或いは、ハイドロタルサイト類化合物粉末をヘンシェ

ルミキサー等の混合機により攪拌下、高級脂肪酸の溶液とか、カップリング剤の希釈液を滴下することにより行うことができる。

【 0 1 5 2 】

これら表面被覆物質の量は適宜に選択変更できるが、ハイドロタルサイト類化合物 100重量部に対して、約0.01～50重量部、好ましくは0.05～35重量部、特に好ましくは 0.1～20重量部、最も好ましくは0.5 ～10重量部程度が適当である。さらに本発明の主旨を損なわない限りは少量の他の金属酸化物等の不純物を含んでもよい。

【 0 1 5 3 】

さらにハイドロタルサイト類化合物の分散をより良好にするために例えば高級脂肪酸や脂肪酸アミド系滑剤やシリコンオイルやソルビタンモノステアレートのようなソルビタン脂肪酸エステルやグリセリンモノステアレートのようなグリセリン脂肪酸エステルなどの1種以上を分散剤として樹脂組成物中に合計量0.01～5重量%、好ましくは0.05～4重量%、特に好ましくは0.08～3重量%、最も好ましくは 0.1～2重量%添加してもよい。

【 0 1 5 4 】

ハイドロタルサイト類化合物と併用することにより、写真性の悪化防止、成形の安定性、射出成形機や金型の防蝕（防錆とも言う）効果が向上し、樹脂成形品の着色や、樹脂劣化を防止するほか、透明成形品では透明度を向上させ、物理強度低下を防止し、樹脂焼けによるブツの発生や着色故障の発生を防止する作用等が相乗的に向上する。フェノール系酸化防止剤や燐（ホスファイト）系酸化防止剤及び脂肪酸金属塩から成る群より選択された1種以上の安定剤と併用することが写真感光材料の写真性悪化がほとんどなく、射出成形機や金型の防蝕（防錆とも言う）効果及び酸化防止効果が大きくなるので特に好ましい。

【 0 1 5 5 】

この場合、写真感光材料の写真性能に悪影響を及ぼさないようにするためには写真感光材料用樹脂成形品中に、

(1) フェノール系酸化防止剤を0.0005～ 0.5重量%、好ましくは 0.001～ 0.4重量%、特に好ましくは 0.002～ 0.3重量%添加する。

(2) 燐系酸化防止剤0.0005～ 0.5重量%、好ましくは 0.001～0.4 重量%、特に好ましくは 0.002～ 0.1重量%添加する。

(3) ハイドロタルサイト類化合物及び脂肪酸金属塩（金属石けん）、もしくはこれらのいずれか一種以上を 0.001～5 重量%、好ましくは 0.005～4 重量%、特に好ましくは 0.01 ～3 重量%添加する。且つ (1)+(2) +(3) の合計含有量が 0.0015～6 重量%、好ましくは0.002 ～5 重量%、特に好ましくは 0.003～4 重量%、最も好ましくは 0.005～3 重量%写真感光材料用樹脂成形品中に含まれるようにする。いずれにしてもこれらの添加物は樹脂劣化を防止できる最小量添加することが写真性能を悪化させず、ブリードアウトを防止し、コストアップを抑制する点からも好ましい。

【0156】

次に、脂肪酸金属塩（金属石けんとも言う）について説明する。脂肪酸金属塩は、ハイドロタルサイト類化合物と併用することが好ましく、且つハイドロタルサイト類化合物と同様の優れた効果を発揮するだけでなく、さらに樹脂の流動性を向上し、滑剤及び遮光性物質の分散性としての効果を発揮する。

【0157】

脂肪酸金属塩の代表例としては、ラウリン酸、ステアリン酸、コハク酸、ステアрил乳酸、乳酸、フタル酸、安息香酸、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、ナフテン酸、オレイン酸、パルミチン酸、エルカ酸等の高級脂肪酸と、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スズ、カドミウム、アルミニウム、亜鉛、鉛等の金属との化合物が挙げられ、好ましいものとしては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛、オレイン酸マグネシウム等が挙げられる。

【0158】

次に、造核剤について説明する。造核剤は無機造核剤と有機造核剤に分かれる。本発明の写真感光材料用樹脂成形品中には無機造核剤及び有機造核剤の1種又は2種以上を添加することができる。無機造核剤及び有機造核剤の1種又は2種以上を添加することにより、表面硬度や剛性やアイゾット衝撃強度や耐摩耗性等

を改善することができる。また、結晶性樹脂のポリオレフィン樹脂、特にホモポリエチレン樹脂、エチレン- α -オレフィン共重合体樹脂、プロピレン- α -オレフィン共重合体樹脂に添加した場合は、上記特性以外に透明性、結晶化速度、成形性（サイクル短縮、成形故障減少）を改善できる。

【 0 1 5 9 】

無機造核剤及び有機造核剤の 1 種又は 2 種以上の樹脂成形品中の合計含有量は、0.001～10 重量%が好ましく、0.005～8 重量%がより好ましく、0.01～5 重量%が最も好ましい。合計含有量が 0.001 重量%未満であると、含有効果がなく（剛性、生産性、耐熱性、及び硬度などの向上がみられない）、混練経費増となるだけである。この反対に、合計含有量が 10 重量%を超えると、増量効果がなく（剛性などがそれ以上向上しない）、コストアップになるだけである。さらに、有機造核剤の場合は、含有量が多いと、射出成形時の発煙が多くなり、且つ、経時により成形品の表面にブリードアウトして外観を悪化させる。さらに白粉となって写真感光材料の感光層に付着して、現像阻害を起こす問題を発生するようになる。

【 0 1 6 0 】

有機造核剤の代表的なものとしては、例えば、タルク、クレー、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト等の粘度類、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、等の無機塩、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛等の金属塩化物等が挙げられる。

【 0 1 6 1 】

有機造核剤としては、カルボン酸、ジカルボン酸、これらの塩及び無水物、芳香族スルホン酸の塩及びエステル、芳香族ホスフィン酸、芳香族ホスホン酸、芳香族カルボン酸、その他のアルミニウム塩、芳香族リン酸金属塩、炭素数 8～30 のアルキルアルコール、多価アルコールとアルデヒドの縮合物、並びにアルキル

アミンなどである。

【 0 1 6 2 】

なお、カルボン酸類は、その誘導体を含めて総称するもので、代表例をあげるとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、メサコン酸、アンゲリカ酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸、（エンドシスービスクロ〔2，2，1〕ヘプトー5－エンー2，3－ジカルボン酸）、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、イタコン酸ジエチルエステル、アクリル酸アミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸－N－モノエチルアミド、マレイン酸－N，N－ジエチルアミド、マレイン酸－N－モノブチルアミド、マレイン酸－N，N－ジブチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、スマル酸－N－モノエチルアミド、フマル酸－N，N－ジエチルアミド、フマル酸－N－モノブチルアミド、フマル酸－N，N－ジエチルアミド、フマル酸－N－モノブチルアミド、フマル酸－N，N－ジブチルアミド、マレイミド、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、メタクリル酸カリウム、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸亜鉛、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸カルシウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、N－ブチルマレイミド、N－フェニルマレイミド、塩化マレニル、グリシジンマレエート、マレイン酸ジプロピル、アコニチン酸無水物、ソルビン酸等を挙げることができる。

【 0 1 6 3 】

各種の有機造核剤は、単独で用いても各種の無機造核剤との併用、有機造核剤の2種以上を併用することもできる。また、有機造核剤及び無機造核剤、もしくはこれらの一方の表面を各種の脂肪酸、脂肪酸化合物やシリコーン等の滑剤、カップリング剤、可塑剤、界面活性剤等の前記各種の遮光性物質の表面被覆剤等を含む分散剤や湿潤剤等で被覆することができる。特に好ましいのは高級脂肪酸と

高級脂肪酸化合物（好ましいのは高級脂肪酸金属塩）と可塑剤の1種以上で表面被覆したジベンジリデンソルビトール化合物である。

【0164】

これら造核剤の中で悪臭もなく、前記分解生成物の発生が少なく写真感光材料の写真性に悪影響を与えず、造核効果が最も高く、成形サイクルを最も短縮可能であり、成形故障の発生を最も減少できる等、種々の効果を発揮する点からソルビトール誘導体が好ましく挙げられる。

【0165】

有機造核剤の中で特に好ましいソルビトール化合物の代表例を以下に示す。

di-(o-methylbenzylidene)sorbitol

o-methylbenzylidene-p-methylbenzylidenesorbitol

di-(o-methylbenzylidene)sorbitol

m-methylbenzylidene-o-methylbenzylidenesorbitol

di-(o-methylbenzylidene)sorbitolh

m-methylbenzylidene-p-methylbenzylidenesorbitol

1・3-heptanylidenesorbitol

1・3, 2・4-diheptanylidenesorbitol

1・3, 2・4-di(3-nonyl-3-pentenylidene)sorbitol

1・3-cyclohexanecarbylidenesorbitol

1・3, 2・4-dicyclohexanecarbylidenesorbitol

1・3, 2・4-di(p-methylcyclohexanecarbylidenesorbitol

Aromatic hybrocarbon groups or derivatives thereof

1・3-benzylidenesorbitol

1・3, 2・4-dibenzylidene-D-sorbitol

1・3, 2・4-di(m-methylbenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(p-methylbenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(p-hexylbenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(1-naphthalenecarbylidenesorbitol

1・3, 2・4-di(phenylacetylidenesorbitol

1・3, 2・4-di(methylbenzylidene)sorbitol
 1・3, 2・4-di(ethylbenzylidene)sorbitol
 1・3, 2・4-di(propylbenzylidene)sorbitol
 1・3, 2・4-di(methoxybenzylidene)sorbitol
 1・3, 2・4-di(ethoxybenzylidene)sorbitol
 1・3, 2・4-di(P-methylbenzylidene)sorbitol
 1・3, 2・4-di(P-chlorbenzylidene)sorbitol
 1・3, 2・4-di(P-methoxybenzylidene)sorbitol
 1・3, 2・4-di(alkylbenzylidene)sorbitol
 1・3, 2・4-di(methylbenzylidene)sorbitol

aluminumbenzoate、等

【0166】

次に、界面活性剤系の帯電防止剤について説明する。写真感光材料用樹脂成形品に帯電防止性を保持させるために、樹脂組成物中に含有させることが好ましい。以下に、界面活性剤系の帯電防止剤の代表例を以下に示す。

【0167】

1. ノニオン系 (=非イオン系)

(1) アルキルアミン誘導体 ; T-B 1 0 3、T-B 1 0 4 (松本油脂)

アルキルアミド型

3級アミン (ラウリルアミン) ; アーモスタット 4 0 0 (ライオン油脂)

N, N-ビス (2-ヒドロキシエチルココアミン) ;

アーモスタット 4 1 0 (ライオン油脂)

3級アミン ; ANTISTATIC 2 7 3 C、2 7 3、2 7 3 E

(Fine Org. Chem)

N-hydroxyhexadecyl -di-ethanol -amine ; Belg.P. 654 , 049

N-hydroxyoctadecyl -di-ethanol -amine ; (National Dist.)

【0168】

(2) 脂肪酸アミド誘導体 ; T B - 1 1 5 (松下油脂)、エレガン P 1 0 0

(日本油脂)、エリーク SM-2 (吉村油化学)

ヒドロキシステエリン酸アמיד

シュウ酸-N, N' -ジステアリルアミドブチルエステル; ヘキスト

ポリオキシエチレンアルキルアミド

【0169】

(3) エーテル型

ポリオキシエチレンアルキルエーテル

$RO(CH_2CH_2O)_nH$

ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル

特殊非イオン型;

レジスタット104、PE100、116~118 (第一工業製薬)

、レジスタットPE132、139、エレガンE115、ケミスタット

113 (第一工業製薬)、ケミスタット1005 (日本油脂)、

エリークBM-1 (吉村油化学)、

エレクトロストリッパーTS-2B, TS-2PA, TS-3B,

TS-5, TS-6B, TS-7B, TS-8B, TS-9B, HS

-12N, HS-12PA, EA等 (花王)

【0170】

(4) 多価アルコールエステル型

グリセリン脂肪酸エステル;

ステアリン酸もしくはヒドロキシステアリン酸等のモノ、ジ、又は

トリグリセライド、モノグリ (日本樟脳)、TB-123 (松本油

脂)、レジスタット113 (第一工業製薬)

ゾルビタン脂肪酸エステル

特殊エステル; エリークBS-1 (吉村油化学)

1-ヒドロキシエチル-2-ドデシルグリオキサゾリン;

ブリティシュ・セロファン

【0171】

2. アニオン系

(1) スルホン酸類

アルキルスルホネート

$\text{R SO}_3 \text{ Na}$

アルキルベンゼンスルホネート

アルキルサンフェート

$\text{R O S O}_3 \text{ Na}$

(2) リン酸エステル型

アルキルホスフェート

【 0 1 7 2 】

3. カチオン系

- (1) アミド型カチオン ; レジスタット P E 3 0 0、4 0 1、4 0 2、4 0 6、
4 1 1 (第一工業製薬)

(2) 4 級アンモニウム塩

第 4 級アンモニウムクロライド

第 4 級アンモニウムサルフェート

第 4 級アンモニウムナイトレート

カチミン C S M - 9 (吉村油化学)、C A T A N A C 6 0 9 (アメリカン・シアナミド)、デンノ 3 1 4 C (丸菱油化)、アーモスタット 3 0 0 (ライオン油脂)、1 0 0 V (アーマー)、エレクトロストリッパー E S (花王石鹼)、ケミスタット 2 0 0 9 (日本油脂)

S t e a r a m i d o p r o p y l - d i m e t h y l - β - h y d r o x y e t h y l a m m o n i u m n i t r a t e ;

C A T A N A C \cdot S N (アメリカン・ジアナミド)

【 0 1 7 3 】

4. 両性イオン系

(1) アルキルペタイン型

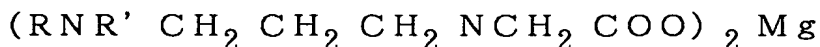
- (2) イミダゾリン型 ; レオスタット 5 3、5 3 2、A M S 5 3、
A M S 3 0 3、3 1 3 (ライオン油脂)

アルキルイミダゾリン型

(3) 金属塩型 ;

A M S 5 7 6 (ライオン油脂)

レオスタット 8 2 6、9 2 3 (ライオン油脂)



{ $R \geq C$, $R' = H$ 又は $(CH_2)_mCOO-$ } (ライオン油脂)

なお、 R は $C_3 \sim C_8$ 炭化水素、 A は酸素又はイミノ基、 M は有機アミン又は金属

(4) アルキルアラニン型

【0174】

5. その他

レジスタット 2 0 4、2 0 5 (第一工業製薬)、エレガン 2 E : 1 0 0 E (日本油脂)、ケミスタット 1 0 0 2、1 0 0 3、2 0 1 0 (日本油脂)、エリーク 5 1 (吉村油化学)、ALROMIME RV-1 0 0 (ガイギー)、また、プラスチックデータハンドブック (KK工業調査会 1 9 8 4 年 4 月 5 日発行) の 7 7 6 ~ 7 7 8 ページに開示された各種帯電防止剤等から写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさない種類や添加量を選択して用いることが可能である。

【0175】

以上の界面活性剤の中では、ノニオン (非イオン系) 界面活性剤が以下の点から好ましい。ノニオン (非イオン系) 界面活性剤は、写真性及び人身に与える悪影響が小さく、スタチックマーク防止効果が大きく、帯電防止作用や防曇性等の効果を発揮し、しかも、遮光性物質や充填材の分散性を向上させる働きもある。

【0176】

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリグリセリンオレイン酸エステル等が挙げられる。

【0177】

上述したような、ノニオン系界面活性剤の中でも、特にポリオキシエチレント

リデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等、1気圧、30℃の環境において液状のものが、特に滑剤の白粉化を防止し、帯電防止効果が優れ、写真感光材料の写真性に対して悪影響を及ぼすことが少なく、防曇性も優れ金型への固着防止効果が高く好適である。これらノニオン系界面活性剤の添加量は、0.01～5重量%、好ましくは0.05～4重量%、より好ましくは0.1～3重量%、特に好ましくは0.1～2重量%である。0.01重量%未満では添加効果がなく、5重量%を越えても増量効果がないだけでなく、発煙、成形品の外観や触感が悪化する。

【0178】

次に、相溶化剤について説明する。相溶化剤とは、同種でも特性の異なる熱可塑性樹脂、リサイクル熱可塑性樹脂とバージン熱可塑性樹脂、遮光性樹脂を高濃度に配合したマスターバッチ熱可塑性樹脂と希釈用熱可塑性樹脂又はこれらを組み合わせた樹脂のように、単一の熱可塑性樹脂にはない新しい性質、性能を発現しようとする際、相溶化を達成できる物質である。

【0179】

相溶化剤には、非反応型相溶化剤と反応型相溶化剤とがある。相溶化剤の具体的な代表例を以下に示す。

〔非反応型相溶化剤の代表例〕

スチレン・エチレン・ブタジエンブロック共重合体樹脂

ポリエチレン・ポリスチレングラフト共重合体樹脂

ポリエチレン・ポリメチルメタクリレートグラフト共重合体樹脂

ポリエチレン・ポリメチルメタクリレートブロック共重合体樹脂

エチレン・プロピレン・ジエン共重合体樹脂

エチレン・プロピレン共重合体樹脂

ポリスチレン・低密度ホモポリエチレングラフト共重合体樹脂

ポリスチレン・高密度ホモポリエチレングラフト共重合体樹脂

水添スチレン・ブタジエン共重合体樹脂

スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂

スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂

塩素化ポリエチレン樹脂

ポリプロピレン・ポリアミドグラフト共重合体樹脂

ポリプロピレン・エチレン・プロピレン・ジエン共重合体樹脂

ポリスチレン・ポリアクリル酸エチルグラフト共重合体樹脂

ポリスチレン・ポリブタジエングラフト共重合体樹脂

ポリスチレン・ポリメチルメタクリレートブロック共重合体樹脂等

【 0 1 8 0 】

〔反応型相溶化剤の代表例〕

無水マレイン酸化エチレン・プロピレン共重合体樹脂

無水マレイン酸化スチレングラフト共重合体樹脂

無水マレイン酸化スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂

無水マレイン酸化スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂

エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体樹脂

エチレン・グリシジルメタクリレート・スチレングラフト共重合体樹脂

エチレン・グリシジルメタクリレート・メチルメタクリレートグラフト共重合体樹脂

無水マレイン酸グラフトポリプロピレン共重合体樹脂等

【 0 1 8 1 】

内外の市販相溶化剤の代表例を示す。

K r o t o n G (組成：水添 S B S、水添 S E B S 及びマレイン化物、S h e l l)

R o y a l t u f (組成：E P D M・スチレングラフト共重合体樹脂、マレイン化 E P D M、E P D M・アクリロニトリル共重合体樹脂、U n i r o y a l)

M o d i p e r (モディパー) (組成：各種 2 種の樹脂のブロック又はグラフト共重合体樹脂、日本油脂)

P a r a l o i d (組成：マレイン化 E P D M、コア・シェルタイプのブロッ

ク共重合体樹脂、Rohm and Haas)

Reseda (レゼダ) (組成: スチレン・メチルメタクリレートグラフト共重合体樹脂、東亜合成)

ボンドファースト (組成: エチレン・メタクリル酸グリニジル共重合体樹脂、住友化学)

EXXelor (組成: マレイン化EPDM、EXXon Chem)

タフテック (組成: SBS、SEBSとそのマレイン化物、旭化成)

Bennet (組成: EVA・EPDM・ポリオレフィングラフト共重合体樹脂、High Tech Plastics)

Dylark (組成: スチレン・無水マレイン酸共重合体樹脂、ARCO)

レクスパール (組成: エチレン・メタクリル酸グリシジル共重合体樹脂、日本石油化学)

VMX (組成: EVA 50 部にスチレン 50 部を含浸重合、三菱油化)

(SBS/スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂の略号

SEBS/スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂の略号

EPDM/エチレンプロピレン・ジエン共重合体樹脂の略号

EVA/エチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂の略号)

【0182】

相溶化剤の写真感光材料用樹脂成形品中への配合量は、0.5～45重量%が好ましく、1～40重量%がより好ましく、2～35重量%が特に好ましく、4～30重量%が最も好ましい。

【0183】

なお、これら相溶化剤の配合量が0.5重量%未満であると、物理強度の向上、外観の向上及び相溶性の向上を効果的に達成することができない。また、配合量が45重量%を越えると剛性が不十分になったり、写真感光材料に悪影響を及ぼす恐れがあり、また、高価であるためコストが高くなり、経済的に実用化困難になるものである。

【0184】

次に、ブロッキング防止剤について説明する。ポリオレフィン樹脂、特にエチ

レンを含む共重合体樹脂は、粘着性が有るためにブロッキングを起こしやすい。そのために、ポリオレフィン樹脂製成形品どうし間でブロッキングが発生し、搬送が困難になったり、静電気が発生し写真感光材料にスタチックマーク故障を発生させたりする。

【 0 1 8 5 】

このようにブロッキングが発生すると、写真感光材料用樹脂成形品の製造、及びその後の加工包装における作業性を損なうのみならず、その写真感光材料用樹脂成形品を使用して写真感光材料包装体を製造しようとする、写真感光材料と写真感光材料用樹脂成形品とのブロッキングを起こし、写真感光層を損なったり、スタチックマークが発生したり、写真感光材料の挿入性が悪化したり、写真フィルムの巻き戻しが困難になったりする。

【 0 1 8 6 】

このため、本発明においては、写真感光材料用樹脂成形品中に、ブロッキング防止作用のある遮光性物質と写真感光材料との滑性向上とブロッキング防止効果の大きい滑剤、及びブロッキング防止剤とを含有させてこれらの様々なトラブルを防止することが好ましい。

【 0 1 8 7 】

特にブロッキング防止効果が大きくて写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことのない、本発明において使用可能なブロッキング防止剤の代表的な例としては、ハイドロタルサイト類化合物、非晶質ゼオライト、微粉末のシリカ、天然または合成の二酸化硅素、クレー、炭酸カルシウム、天然または合成のゼオライト、非晶質化したアルミノ硅酸塩、無水非晶質アルミノシリケート、チタンホワイト（二酸化チタン）、ケイソウ土、非晶質アルミノシリケートと微細な不定形シリカとの混合物、ゼオライト粒子上に微細な炭酸カルシウムを沈積させた複合微粉末、金属置換型結晶性アルミノ硅酸塩、金属置換A型ゼオライト、アスベスト、硅酸ゲル、硅酸アルミニウム、ヒドロキシソーダライト、カオリナイト、タルク、酸化マグネシウム、繊維状マグネシウムオキシサルフェート（塩基性硫酸マグネシウム）、合成硅酸アルミニウムマグネシウム、弗化リチウム等を挙げることができる。

【 0 1 8 8 】

次に、遮光性物質の分散剤について説明する。遮光性物質の分散剤は、遮光性物質を分散させるための物質で、これを含有させることで、遮光性物質の量を少量に抑えつつ、完全な遮光性を確保することができる。

【 0 1 8 9 】

感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことのない、好ましい遮光性物質の分散剤の代表的なものとしては、重量平均分子量が 5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 の低分子量スチレン系重合体類、重量平均分子量が 5 0 0 ~ 2 0 0 0 0 のポリエチレンワックス、またはポリプロピレンワックス、及びこれらの誘導体類、脂肪酸金属塩、エチレンビスアמיד類などが挙げられる。

【 0 1 9 0 】

また、好ましい遮光性物質の分散剤の内、市販されている商品の代表的なものとして、以下のものが挙げられる。

- (1) 重量平均分子量が 5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 の低分子量スチレン系重合体類としては「ハイマー S B」, 「レジット S」 (三洋化成工業株式会社製)

「エラスチレン」, 「ピコラスチック D」 (シェル化学株式会社製)

- (2) 重量平均分子量が 5 0 0 ~ 2 0 0 0 0 のポリエチレンワックス、またはポリプロピレンワックス、及びこれらの誘導体類、(これらをマレイン酸、アクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和酸、或いは不飽和酸無水物で変性したもの、または、これらの金属塩や酸化処理を行ったもの) としては

「AC ポリエチレン」 (アランドケミカル社製)

「ハイワックス」 (三井石油化学工業株式会社製)

- (3) 脂肪酸金属塩やエチレンビスアמיד類としては「アーモスリップ E B S」 (ライオン・アクゾ製)

「エレクトロストリッパー (T S - 2 B, T S - 3 B, T S - 7 B 等)」

(花王石鹼株式会社製)

【 0 1 9 1 】

次に、光反射性遮光性物質について説明する。写真感光材料用樹脂成形品には、印刷適性（外観や見栄え）を良好にするために、光反射性遮光性物質を含むことが好ましい。このような光反射性遮光性物質の具体例としては、二酸化チタン（ TiO_2 ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）、アルミニウム粉末、アルミニウムペースト、硫化亜鉛（ ZnS ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、硫酸バリウム（ BaSO_4 ）、酸化鉛（ PbO ）等が挙げられる。屈折率が2.5以上である二酸化チタンとアルミニウムペーストは特に好ましい。これは、屈折率が大きいほど白色顔料で散乱される光の量が多く、遮蔽力が大きいからである。

【0192】

二酸化チタンの平均粒子径は、 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.10 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.15 \sim 0.40 \mu\text{m}$ である。平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満の微粉末のものは高価であり、かつ凝集しやすく、ミクログリットも発生しやすくなり実用上問題がある。一方、平均粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ を越えると可視光を散乱させる効果が小さくなり、かつ、表面の凹凸が大きくなり、好ましくない。

【0193】

黄色顔料として好ましいものは、チタンイエロー、クロムイエロー、カドミウムイエロー、オイルイエロー、クロモフタールイエローGR、キノフタロン、ベンジンイエロー等が挙げられる。

【0194】

銀色顔料としては、アルミニウム粉末、アルミニウムペースト、合成真珠粉末等が挙げられる。写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことが殆どなく、安価で遮光能力が大きい点で、アルミニウム粉末とアルミニウムペーストが好ましく、熱可塑性樹脂の合計量100重量部に対して、特に脂肪酸、脂肪酸化合物、及び界面活性剤の1つ以上が $0.01 \sim 5$ 重量部、酸化防止剤が $0.01 \sim 2$ 重量部、シリカ、二酸化チタン、及び炭酸カルシウムの1種以上が $0.01 \sim 40$ 重量部と、アルミニウム粉末、アルミニウムペーストの1種以上が $0.1 \sim 30$ 重量部とを含む光反射性の遮光性樹脂組成物を用いた光反射性の写真感光材料用樹脂成形品が好ましい。

【 0 1 9 5 】

次に、紫外線吸収剤について説明する。紫外線吸収剤は、熱可塑性樹脂の光劣化を防止するための物質である。レンズ付きフィルムユニットなどの写真感光材料用樹脂成形品は、太陽光下に放置されたり、長期間写真感光材料の品質を良好に確保することを必須とされる。このため、酸化防止剤やラジカル捕獲剤や酸化防止相乗効果剤や老化防止剤と同様、シングルサイト触媒を用いて重合製造した分子量分布が 1.1 ～ 5 の各種ポリオレフィン樹脂やホモポリスチレン樹脂や各種ゴム含有芳香族ビニル樹脂等の各種スチレン系樹脂、各種ポリカーボネート樹脂等の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。以下に、紫外線吸収剤の代表例を示す。

【 0 1 9 6 】

(1) サリチル酸化紫外線吸収剤

主要なものは次の通り。

Phenylsalicylate

p-t-Butylphenylsalicylate

p-Octylphenylsalicylate

(2) ベンゾフェノン系紫外線吸収剤

主要なものは次の通り。

2,4-Dihydroxybenzophenone

2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone

2-Hydroxy-4-octoxybenzophenone

2-Hydroxy-4-dodecyloxybenzophenone

2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone

2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone

2-Hydroxy-4-methoxy-5-sulfobenzophenone

【 0 1 9 7 】

(3) ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤

主要なものは次の通り。

2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole

2-(2'-Hydroxy-5'-t-butylphenyl)benzotriazole

2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-t-butylphenyl)benzotriazole

2-(2'-Hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole

2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-t-butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole

2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-t-amylphenyl)benzotriazole

2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)benzotriazole

2-[2'-Hydroxy-3'-(3'',4'',5'',6''-tetrahydrophthal imidemethyl)-5'-methylphenyl]-benzotriazole

2,2-Methylene-bis [4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-(2H-benzotriazole-2-yl)phenol]

(4) シアノアクリレート系紫外線吸収剤

2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3'-di-phenylacrylate

Ethyl-2-cyano-3,3'-diphenylate

【0198】

この紫外線吸収剤の配合量は各種ポリオレフィン樹脂やホモポリスチレン樹脂やポリアミド樹脂や各種ゴム含有芳香族ビニル樹脂等の各種スチレン系樹脂、各種ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂 100重量部に対して0.01重量部未満では十分な紫外線吸収効果を与えず10重量部を越えるとブリードアウトが発生し、写真感光材料の写真性能に悪影響を与えるので、0.01~10重量部の範囲とする必要がある。好ましい範囲は0.05~5重量部であり、特に好ましい範囲は0.1~3重量部である。なお、これらの紫外線吸収剤はその2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0199】

次に、老化防止剤について説明する。老化防止剤は、熱可塑性樹脂のおかれた環境（熱、日光、雨、オゾン、亜硫酸ガス等）及び時間の経過によって外観（色、つや、ひび割れ等）、物理強度等が悪化する老化現象を防止する働きを持つものである。

【0200】

この様な老化防止剤の代表例はものを以下に示す。

- ① フェニル-β-ナフチルアミンなどのナフチルアミン系
- ② N-N'-ジフェニルエチレンジアミンなどのジフェニルアミン系
- ③ N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンなどのp-フェニレンジアミン系
- ④ 6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキナリンなどのヒドロキノン誘導体
- ⑤ 2, 6-ジ-第三-ブチル-4-メチルフェノールなどモノフェノール系
- ⑥ 2, 2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)などのポリフェノール系
- ⑦ 4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)などのチオビスフェノール系
- ⑧ 2-メルカプトベンズイミダゾールなど

【0201】

なお、これらの老化防止剤は、それぞれの必要特性や写真性に対する影響や老化防止効果に応じて任意に配合される。

【0202】

この老化防止剤の配合量は各種ポリオレフィン樹脂や各種ゴム含有芳香族ビニル樹脂等の各種スチレン系樹脂、各種ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂 100重量部に対して0.01重量部未満では充分な老化防止効果を与えず、10重量部を越えると、この樹脂組成物に著しいブリードアウトが発生するので、0.01~10重量部の範囲とする必要があるが、好ましい範囲は0.05~5重量部であり、特に好ましい範囲は 0.1~3重量部である。

【0203】

次に、消臭剤、芳香剤について説明する。消臭剤、芳香剤の代表例を以下に説明する。消臭剤としては、有機カルボン酸、有機カルボン酸と亜鉛化合物との混合物、及び有機カルボン酸と亜鉛化合物とアルミニウム化合物との混合物等がある。

【0204】

有機カルボン酸としては、脂肪族ポリカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸及び

これら脂肪族、芳香族ポリカルボン酸と多価アルコール化合物との反応生成物で末端がカルボキシル基の酸性ポリエステル化合物等がある。

【 0 2 0 5 】

脂肪族ポリカルボン酸としては、ジユウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、フマル酸、メチルフマル酸、マレイン酸、メチルマレイン酸、イタコン酸、アセチレン酸、リンゴ酸、メチルリンゴ酸、クエン酸、イソクエン酸、メサコン酸、シトラコン酸等のジ又はトリカルボン酸又はそれらの塩等があり、特に好ましいものはクエン酸、フマル酸またはその塩である。

【 0 2 0 6 】

芳香族ポリカルボン酸としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンヘキサトリカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、アゾベンゼンテトラカルボン酸等の芳香族カルボン酸又はそれらの無水化合物等があり、特に好ましいのはベンゼントリカルボン酸とトリメリット酸である。

【 0 2 0 7 】

末端がカルボキシル基の酸性ポリエステル化合物としては、フタル酸等のポリカルボン酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコールとが反応した末端カルボキシル基のポリエステル、ポリカルボン酸で変性した酸性セルロース誘導体等がある。有機カルボン酸と混合して併用される亜鉛化合物としては、酸化亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、リン酸亜鉛、炭酸亜鉛類の無機亜鉛塩及びクエン酸亜鉛、フマル酸亜鉛類等の有機亜鉛等がある。

【 0 2 0 8 】

芳香剤は、ライラック花製油、ジャスミン、アビエス油、シナモン油、ラベンダー油、レモン油等の天然香気成分、ゲラニオール、オイゲノール、n-オクタールアルコール、カルビトール、シス-シャスモン、レモンテルペン、メントン、サリチル酸メチル、メチルフェニルカルビノール、トリエチルサイトレート、安息香酸ベンジル、シトラール、d-リネモン、ゲラニオール、エチルシナメイト、オクタノール、ベンジルベンゾエート、アルキレングリコール、サリチル酸ベ

ンジル、リナロール、バニリン、クマリン、メチルナフチルケトン、ローズフェノン等の合成芳香気成分をマイクロカプセルの微粒子化やサイクロデキストリン、マルトシルサイクロデキストリン、シクロデキストリン、ゼオライト、デンプン、タルク等に包接して用いる。

【 0 2 0 9 】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、これ以外にも、各種添加剤を添加することができる。この添加剤の詳細については改訂増補「最新顔料便覧」（昭和52年1月10日、（株）誠文堂新光社発行）や1994年版「新化学インデックス」（1993年7月23日、化学工業日報社発行）や「12394の化学商品」（1994年1月26日、化学工業日報社発行）や「プラスチック データハンドブック」（1984年4月5日、（株）工業調査会発行）や「実用プラスチック用語辞典第三版」（（株）プラスチック・エージ発行）等各種文献に記載された配合例（添加剤）の中から要求される特性を満足すると共に写真感光材料に悪影響（写真性やブロッキング等の物理的な故障等）を及ぼさないように種類や添加料や他の配合剤との組み合わせによる無害化反応等を利用したり、樹脂組成を検討することによりほとんどの配合剤が本発明の写真感光材料用樹脂成形品にも利用可能である。代表例を以下に記載するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 2 1 0 】

A. 第1分類（ニーズに対する性能別の分類）

1. 加工用助剤 a. 加工安定剤（酸化防止剤、熱安定剤）

(PVC安定剤)

b. 流動制御剤（可塑剤、滑剤）

c. 保形助剤（離形剤、収縮防止剤）

2. 改質配合剤

2-1 安定剤（寿命制御剤）

a. 酸化防止剤

b. 耐光安定剤

c. 難燃剤

d. 生物安定剤 (Biostabilizers)



e. 劣化修復剤

2-2 性能改質剤（物性制御剤）

a. 耐衝撃性改良剤

（各種エラストマー、ゴム、L-LDPE樹脂等）

b. 充填材、補強材

c. 着色剤

d. 可塑剤

e. 発泡剤

f. 架橋剤（有機酸化物）

g. 造核剤

2-3 機能改質剤（機能付与剤）

a. 導電剤、磁性剤

b. 静電防止剤（帯電防止剤とも言う）

c. 蛍光白色剤

2-4 分解促進剤

a. 生分解

b. 光分解

c. 熱分解 等

【0211】

B. 第2分類（配合剤の持つ属性別の分類）

1. 粉体改質剤

a. 補強材／充填材

b. 造核剤

c. 加工助剤

d. 粉／粉特殊構造体

2. 反応改質剤

a. 架橋剤

b. マクロモノマー

c. 安定剤（熱、光、放射線、生物）

d. 分解促進剤（生物、光、熱）

3. 界面改質剤

a. カップリング剤

b. 相溶化剤

c. 可塑剤及び溶剤、可塑剤又は溶剤

4. 高分子改質剤 a. 加工性改良剤、性能改質剤

b. ポリマーアロイ、ブレンド（性能改質） 等

【 0 2 1 2 】

以上のような本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いて成形する際には、焼け、銀条、発泡、ウェルドライン、ヒケマーク、ショートショット等の思わぬ成形故障を防止するため、I S O 2 0 5 3 - 7 6 測定法（1 0 5 度 ± 2 ° C、1 時間乾燥）による熱可塑性樹脂組成物中の水分量を、好ましくは 0.5 重量 % 以下、より好ましくは 0.4 重量 % 以下、特に好ましくは 0.3 重量 % 以下にして使用する（加熱したり、真空にしたり、加熱真空にしたりして乾燥する）。

【 0 2 1 3 】

カーボンブラックのように吸水しやすい物質を含む熱可塑性樹脂組成物からなるペレットの場合は、例えば 5 0 ~ 1 5 0 ° C、好ましくは 5 5 ~ 1 3 0 ° C、特に好ましくは 6 0 ~ 1 1 0 ° C、最も好ましくは 6 5 ~ 1 0 0 ° C で 0. 5 ~ 2 4 時間、好ましくは 1 ~ 2 0 時間、特に好ましくは 2 ~ 1 5 時間、最も好ましくは 3 ~ 1 0 時間ペレットを乾燥する。特にホッパードライヤー等を用いると連続作業が可能なので、作業性、経済性の点からも好ましい。特にベント式押出し機やベント式射出成形機や真空加熱式ホッパードライヤーを用いることが好ましい。

【 0 2 1 4 】

次に、新品の写真感光材料用樹脂成形品の製造について説明する。新品の写真感光材料用樹脂成形品を製造する際には、まず、上述した各種の添加剤が添加された熱可塑性樹脂組成物が、溶融押出し機に供給されて溶融され、押出しによりストランド状に形成される。このストランド状の熱可塑性樹脂組成物をペレット状に裁断して、新品樹脂ペレットが生成される。次に、新品樹脂ペレットが原材料として製造ラインに投入され、射出成形により、写真感光材料用樹脂成形品が製造される。

【 0 2 1 5 】

この射出成形時には、新品樹脂ペレットが加熱溶融されるので、添加剤が消散

して減少する。このため、新品樹脂ペレットを生成する際には、射出成形時における添加剤の減少分を加えた量の添加剤が添加される。これにより、射出成形された新品の写真感光材料樹脂成形品には、予め定められた量の添加剤が含有されることになり、必要な性能及び品質が確保される。

【 0 2 1 6 】

新品の写真感光材料用樹脂成形品は、プラスチック部品として製造ラインに供給され、写真フィルムカートリッジやレンズ付きフィルムユニットなどの製品が組み立てられる。ユーザによって使用された使用済みの製品は、回収されてリサイクルされる。

【 0 2 1 7 】

以下、図 1 及び図 2 のフローチャートを用いて、写真感光材料用樹脂成形品のリサイクルの手順を説明する。リサイクルラインは、製品分解ライン、プラスチック部品再生ライン、製造ラインとからなる。

【 0 2 1 8 】

製品分解ラインでは、製品から金属部品や電気部品などリユース部品が取り外され、残りのプラスチックを含む部品がプラスチック部品再生ラインに送られる。製品が、例えば、レンズ付きフィルムユニットである場合には、このプラスチック部品再生ラインには、カーボンブラックなどの遮光性物質が既に添加されている後カバー、前カバー、本体基部などのプラスチックを含む部品が供給される。

【 0 2 1 9 】

図 2 に示すように、第 1 のプラスチック部品再生ラインは、原材料再生ラインと部品成形ラインとからなる。原材料再生ラインでは、プラスチック部品を破碎し、破碎された破碎材を再ペレット化して、再生樹脂ペレットを生成する。

【 0 2 2 0 】

原材料再生ラインは、粗破碎工程、異材質分離工程、洗浄工程、乾燥工程、細破碎工程、溶融押出し工程、裁断工程からなる。粗破碎工程では、破碎機によってプラスチック部品が比較的大きめの粒に破碎される。この粗破碎後、粗破碎材は、異材質分離工程に送られて、異材質分離機によって、金属片等のプラスチ

ックとは異なる材料や、比重の異なるプラスチックが分離される。その後、洗浄工程において、粗破碎材が洗浄され、乾燥工程で脱水、乾燥させた後、細破碎工程で細かく破碎される。破碎材を洗浄することによって、写真フィルムにとって有害な物質、例えば、砂、鉄粉、一般塵、油、粘着性テープの糊、水性マジックインキ等が洗い落とされる。

【 0 2 2 1 】

この破碎材を溶融押出し機によって溶融する。溶融された熱可塑性樹脂組成物は、ストランド状に押出しされる。このストランド状の樹脂を冷却水で冷却し凝固させる。この凝固させたストランド状の樹脂が所定の大きさに裁断されてペレット化され、再生樹脂ペレットが生成される。

【 0 2 2 2 】

破碎材は、溶融押出しや射出成形によって加熱溶融されると、熱可塑性樹脂が熱分解して劣化や変質を生じ、熱可塑性樹脂の性能や品質が低下する。また、破碎材が加熱溶融されると、新品樹脂ペレット生成時に添加されたカーボンブラックなどの添加剤が何らかの変性を受け、例えば、遮光能力等が低下してしまうことになる。

【 0 2 2 3 】

酸化防止剤は、熱可塑性樹脂の劣化を防ぐ作用を持つが、破碎材の加熱溶融により、新品樹脂ペレット生成時に添加された酸化防止剤は、消失して減少してしまうことがある。この加熱溶融によるリサイクル部品の性能、品質劣化を防ぐために、再生樹脂ペレットを生成する際に、カーボンブラックや酸化防止剤が添加される。

【 0 2 2 4 】

カーボンブラックは、プラスチック部品の遮光性を確保する。さらに、カーボンブラックは、熱可塑性樹脂の成形時やその保有時に生成される分解生成物を吸着あるいは捕獲する働きを持つ。この分解生成物を吸着あるいは捕獲する能力を向上させるために、例えば、粒子径が小さいカーボンブラックが使用される。粒子径が小さいと、吸着のための表面積が増大するので、吸着あるいは捕獲能力が向上する。なお、カーボンブラックの平均粒子径としては、10～80 nmが好

ましく、特に、16～24 nmが好ましい。もちろん、この平均粒子径のものに限らず、これ以外の径のものを使用してもよい。

【0225】

また、カーボンブラックの種類としては、上述したように各種のものが存在する。リサイクル時に添加するカーボンブラックとしては、これら各種のカーボンブラックや、粒子径の大きさや比重など物理的特性の異なるものの中から適宜選択し、また、これらのカーボンブラックを混合したものを使用する。なお、カーボンブラックの混合割合は、樹脂組成物に要求される性能に応じて適宜変更が可能であるが、好ましい割合としては、樹脂組成物全体の重量に対して、0.2～1.2重量%である。

【0226】

酸化防止剤は、上述したとおり、熱可塑性樹脂や添加剤の熱劣化を防止してその性能、品質を維持するとともに、熱劣化や変質によって生じる前記分解生成物の発生を防止する作用を持つ。また、この熱劣化防止効果は、酸化防止剤とカーボンブラックとの併用によりさらに向上することが知られている。また、カーボンブラックと併用することで、カーボンブラックの分散性を向上させ、遮光能力を向上させる。

【0227】

酸化防止剤には、上述したとおり各種のものがある。リサイクル時に添加する酸化防止剤としては、カーボンブラックと同様に、各種の酸化防止剤の中から適宜選択し、また、複数種の酸化防止剤を混合したものを使用する。なお、酸化防止剤の混合割合も、樹脂組成物に要求される性能に応じて適宜変更が可能であるが、好ましい割合としては、樹脂組成物全体の重量に対して、0.02～0.3重量%である。

【0228】

また、製品の製造時期や、製品の種類によっては、新品樹脂ペレットに添加されるカーボンブラックや酸化防止剤の種類が異なることもある。使用済みの製品に使用されたプラスチック部品は、通常、これら製造時期や製品の種類が異なるものが混ぜ合わされて破碎されるので、破碎された破碎材に含まれるカーボンブ

ラックや酸化防止剤も、各種のものが混在している。リサイクル時に添加されるカーボンプラックや酸化防止剤には、前記分解生成物の発生を抑止する等、リサイクル品に特有の性質が要求されるので、破砕材に既に含まれているカーボンプラックや酸化防止剤の種類と異なったものを使用してもよいし、また、破砕材に既に含まれているカーボンプラックや酸化防止剤がその性質を満たしているのであれば同じ種類のものを使用してもよい。

【 0 2 2 9 】

このようにして再生された再生樹脂ペレットが原材料として部品成形ラインに投入される。部品成形ラインでは、原材料として、再生樹脂ペレットと新品樹脂ペレットとを混ぜて、あるいは、再生樹脂ペレットを100%使用して、これらを原材料として射出成形によりリサイクル部品が作られる。このリサイクル部品が製造ラインに供給されて製品が組み立てられる。再生された写真感光材料用樹脂成形品は、カーボンプラック及び酸化防止剤が添加されているので、新品のそれと比較しても、遮光能力等、性能及び品質面で劣ることはなく、また、前記分解生成物の発生も抑止されるので、写真性が劣るということもない。また、後述する試験結果にも示すように、ゴムを含有した新品樹脂ペレットを追添加することで、リサイクル部品の耐衝撃性の低下を抑えることができる。

【 0 2 3 0 】

上記例では、カーボンプラック及び酸化防止剤を再生樹脂ペレット生成時に添加しているが、再生樹脂ペレット生成時ではなく、射出成形時に、カーボンプラック及び酸化防止剤を添加してもよい。また、再生樹脂ペレット生成時と射出成形時の2回に分けてカーボンプラック及び酸化防止剤を添加してもよい。

【 0 2 3 1 】

また、図2に示した第1のプラスチック部品再生ラインは、破砕材を再び押出し機によりペレット化して再生樹脂ペレットを生成し、この再生樹脂ペレットを原材料の全部又は一部として部品成形ラインに投入する例であるが、図3に示す第2のプラスチック部品再生ラインのように、破砕材をペレット化せずに、細破砕後、洗浄及び乾燥を経た再生破砕材を原材料の一部として部品成形ラインに投入してもよい。再生破砕材は、他の原材料（再生樹脂ペレットや新品樹脂ペレッ

ト)と混合して使用される。再生破砕材を原材料として使用する場合には、カーボンブラック及び酸化防止剤の添加は、射出成形時に行われる。また、再生破砕材を原材料として使用すると、ペレット化工程の省略によりリサイクルコストを低減できるというメリットがある。

【0232】

このように、リサイクル時にカーボンブラック及び酸化防止剤が添加された写真感光材料用樹脂成形品は、樹脂製写真フィルムカートリッジ、(代表例はAPS用)写真ディスクフィルム用カートリッジ、インスタントフィルムユニット、レンズ付きフィルムユニット、写真フィルムパトローネ用容器本体、写真フィルムパトローネ用容器キャップ、写真フィルム用容器、写真フィルム用スプール、遮光容器、写真フィルム用カートリッジ、シート状又はロール状写真感光材料の明室装填用遮光マガジン、巻芯、写真フィルムカートリッジ、インスタントフィルムパック、シートフィルム用マガジン、シートフィルムパック、シートフィルムパック用ホルダー、写真フィルム撮影用カメラ、写真感光材料現像処理機、シートフィルムユニット等、完全遮光性や良好な写真性を確保することを必須とする各種の写真感光材料用の包装ユニットに使用される。

【0233】

実施例として、レンズ付きフィルムユニットを取りあげる。図4に示すように、レンズ付きフィルムユニット11は、ユニット本体12と、このユニット本体12の外周を部分的に覆うラベル13とから構成されており、ユニット本体12には予め写真フィルムが装填されている。レンズ付きフィルムユニット11の前面には、撮影レンズ14を露呈する開口16、ファインダレンズを露呈する開口17の他、ストロボ発光部18を露呈する開口が形成されており、ストロボ発光部18の下方には、ストロボ用の充電操作部材19が設けられている。また、その上面には、シャッターボタン21、フィルムカウンタ窓22などが形成されており、上面から背面にかけて巻き上げノブ23が露呈されている。

【0234】

図5に示すように、ユニット本体12は、本体基部26、ストロボユニット27、露光ユニット28、前カバー29、及び後カバー31で構成される。これら

本体基部 2 6、前カバー 2 9 及び後カバー 3 1 はプラスチック部品であり、リサイクルラインにおいて、衛生上及び品質上の理由から、いったん原材料に戻した後再生される。

【 0 2 3 5 】

本体基部 2 6 には、中央に露光枠 2 6 a が形成されており、その両側にカートリッジ 3 2 が装填されるカートリッジ室 2 6 b と、カートリッジ 3 2 から引き出された写真フィルム 3 3 をロール状にしたフィルムロール 3 4 が装填されるフィルムロール室 2 6 c とが一体に形成されている。露光枠 2 6 a は、撮影位置に送られてきた写真フィルム 3 3 の前面で 1 コマ分の露光範囲を制限する。露光枠 2 6 a の前方には角筒状に突出した暗箱基部 2 6 d が一体に形成され、本体基部 2 6 に露光ユニット 2 8 を組み付けることによって、露光ユニット 2 8 側の暗箱部 2 8 a と協同して暗箱を構成する。

【 0 2 3 6 】

露光枠 2 6 d の背面の上下には、フィルムレール（図示せず）が形成されている。後カバー 3 1 の前面にはフィルム規制面 3 1 a が形成されており、後カバー 3 1 を本体基部 2 6 に取り付けることで、フィルムレールとフィルム規制面 3 1 a とによりフィルム給送路が構成される。写真フィルム 3 3 は、撮影するごとにカートリッジ 3 2 に向けて巻き上げられる。写真フィルム 3 3 は、フィルムレールとフィルム規制面 3 1 a と接触しこれらに両面から支持されながら給送される。

【 0 2 3 7 】

カートリッジ室 2 6 b とフィルムロール室 2 6 c の下面は開口となっており、この開口は、後カバー 3 1 の一部を薄厚にし開閉自在に形成したプルトップ式の底蓋 3 1 b、3 1 c により塞がれる。底蓋 3 1 b は、撮影済みフィルムを収納したカートリッジ 3 2 を取り出すときの蓋となる。

【 0 2 3 8 】

ストロボユニット 2 7 は、プリント基板 3 6 に、ストロボ充電回路等を含む回路要素、ストロボ発光部 1 8、シンクロスイッチ、一対の電池接片、メインコンデンサを一緒に取り付けたユニット部品である。このストロボユニット 2 7 は、

露光ユニット 2 8 とフィルム収納室 2 6 c との間に配置され、爪係合により本体基部 2 6 に着脱自在に取り付けられる。ストロボ回路は、電源電池 3 7 から給電される。

【 0 2 3 9 】

ストロボ回路の充電をオンオフする充電操作部材 1 9 は、受け板 3 8 を介してプリント基板 3 6 の前面に取り付けられる。充電操作部材 1 9 の背面には金属製のスイッチ片が取り付けられており、充電操作部材 1 9 をスライドさせると、スイッチ片がプリント基板 3 6 の接点を導通させてストロボ回路を作動させる。充電操作部材 1 9 は、プラスチック部品であり、ユーザが触る部品なので衛生上の理由から、再生使用される。

【 0 2 4 0 】

露光ユニット 2 8 は、暗箱部 2 8 a をベースとして、その上部にファインダレンズ 4 1、フィルムカウンタ機構、シャッタ機構、フィルム巻き止め機構を、その前面にシャッタ羽根（図示せず）、シャッタカバー 4 2 を組み込んで、これらを一体化したユニット部品である。撮影レンズ 1 4 は、取り外して独立に検査、洗浄を行うことができるように、シャッタカバー 4 2 に着脱自在に取り付けられる。露光ユニット 2 8 や撮影レンズ 1 4 も、検査で不合格となって再使用することができないものについては、リサイクル時にプラスチック部品再生ラインに送られて、再生使用される。

【 0 2 4 1 】

暗箱部 2 8 a の上部には、複数の軸と軸受けが形成されており、これらの軸と軸受けには、フィルムカウンタ板 4 3、天板 4 4、シャッタ駆動レバー 4 6 の他、係止レバー、カム部材、バネ等がそれぞれ取り付けられる。これらの部品は、バネを除いてすべてプラスチックで成形されている。

【 0 2 4 2 】

レンズ付きフィルムユニットのリサイクルの手順を説明する。使用済みのレンズ付きフィルムユニット 1 1 は、現像所等で写真フィルム 3 3 びカートリッジ 3 2 が取り出され、ユニット本体 1 2 がメーカーに回収される。回収されたユニット本体 1 2 は、ユニット品種毎に仕分けされて、製品分解ラインに送られる。

【 0 2 4 3 】

製品分解ラインでは、化粧用のラベル 1 3 が剥がされた後、まず、前カバー 2 9 の他、充電操作部材 1 9 や巻き上げノブ 2 3 などが外され、これらの部品は、プラスチック部品再生ラインに送られる。前カバー 2 9 が外された後、露光ユニット 2 8、電源電池 3 7、ストロボユニット 2 7 が外される。露光ユニット 2 8 とストロボユニット 2 7 は、検査・洗浄されて再使用される。電源電池 3 7 は、電池回収業者に回収される。最後に、残った本体基部 2 6 と後カバー 3 1 とが分離され、プラスチック部品再生ラインに送られる。プラスチック部品再生ラインでは、上述した方法でカーボンブラック及び酸化防止剤が添加されてプラスチック部品がリサイクルされる。

【 0 2 4 4 】

次に、新品樹脂と再生樹脂とを比較した第 1 及び第 2 の写真性試験の結果を示す。まず、第 1 の写真性試験について説明する。第 1 の写真性試験の方法は、試験対象であるサンプル樹脂ペレットと写真フィルムとを 1 つの容器に入れ、その状態で 1 週間放置した後、容器から取り出した写真フィルムを現像処理し、カブリと感度変化とを測定した。容器の内部は、温度 5 0 °C、湿度 6 0 % で維持される。容器に入れるサンプル樹脂ペレットの重量は 5 0 0 g とし、写真フィルムとしては、1 3 5 型、I S O 感度 8 0 0 の 3 6 枚撮りネガカラーフィルムを使用した。

【 0 2 4 5 】

なお、サンプル樹脂ペレットを生成するのに使用した押出し機は、周知のベント式の 1 軸押出し機であり、スクリー径の直径 D が 1 0 0 mm、この直径 D とスクリーの有効長 L との比 L/D が 2 8 のものを使用し、押出温度は 2 3 0 °C とした。サンプル樹脂ペレットは、この押出し機によりペレット状に形成される。

【 0 2 4 6 】

次に、第 1 の写真性試験に使用した 5 つのサンプル樹脂ペレット 1 ~ 5 について説明する。サンプル樹脂ペレット 1 は、新品樹脂モデルとして使用されるものであり、ポリスチレン樹脂にブタジエンゴムを混合した新品樹脂と、カーボンブ

ラックとを混合して1回押し出し機に掛けて樹脂ペレット化したものである。カーボンブラックの混合方法は、熱可塑性樹脂に24.5重量%の割合でカーボンブラックを含有させたカーボンマスターバッチ樹脂を生成し、このカーボンマスターバッチ樹脂と前記新品樹脂とを1:35の重量割合で混合した。ここで使用されるカーボンブラックは、平均粒子径が24nm、PH（水素イオン指数）が8.0、窒素吸着比表面積110m²/gであり、このカーボンブラックを、以下、C1とし、このC1を含んだカーボンマスターバッチ樹脂をCM1という。

【0247】

なお、カーボンマスターバッチ樹脂CM1は、以下に述べる公知の方法で生成した。すなわち、まず、カーボンブラックC1を49重量%とステアリン酸亜鉛を1重量%とポリスチレン樹脂50重量%を混合しバンバリーミキサーで混練し、ミキシングロールを経て角状の高濃度カーボン含有樹脂を生成する。次に、この高濃度カーボン含有樹脂と前記新品樹脂とを1:1の重量割合で混合しベント式押し出し機で溶融・混練し円筒状のカーボンマスターバッチ樹脂CM1を得た。

【0248】

サンプル樹脂ペレット2～サンプル樹脂ペレット5は、再生樹脂を擬制する再生樹脂モデルであり、新品樹脂モデルであるサンプル樹脂ペレット1と比較される。サンプル樹脂ペレット2は、前記サンプル樹脂ペレット1と同じ混合物、同じ混合割合で生成されたもので、前記サンプル樹脂ペレット1とは押し出し機に掛ける回数が異なる。サンプル樹脂ペレット2は押し出し機に5回かけて加熱溶融を繰り返したものである。再生樹脂は、使用済みの樹脂部品を再度加熱溶融していったん原材料に戻した後に生成される。この再生樹脂を擬制するために、サンプル樹脂ペレット1に対して加熱溶融を繰り返し、これをサンプル樹脂ペレット2としている。

【0249】

サンプル樹脂ペレット3は、サンプル樹脂ペレット1と同じ混合物、同じ混合割合で押し出し機に4回かけ、この生成された樹脂に、前記カーボンマスターバッチ樹脂CM1を、最初に混合した量（サンプル樹脂ペレット1に混合した量）の1/30の量を追添加して、これらをさらに押し出し機に1回掛けて生成したもの

である。押出し機に掛ける回数を5回（4回＋1回）とし、加熱溶融を繰り返す回数を前記サンプル樹脂ペレット2と同じにした。

【0250】

サンプル樹脂ペレット4は、サンプル樹脂ペレット1と同じ混合物、同じ混合割合で押出し機に4回かけ、この生成された樹脂に、前記カーボンブラックC1とは異なるカーボンブラックC2を含んだカーボンマスターバッチ樹脂CM2を加えて、これらを押出し機に1回掛けて生成したものである。このカーボンブラックC2は、平均粒子径が16nm、PHが7.5、窒素吸着比表面積が260m²/gのものである。カーボンマスターバッチ樹脂CM2は、カーボンブラックC2を24.5重量%混合したものである。このカーボンマスターバッチ樹脂CM2を混合する量は、サンプル樹脂ペレット3と同様に、サンプル樹脂ペレット1に混合した量の1/30とした。カーボンマスターバッチ樹脂CM2の製造方法は、上述のカーボンマスターバッチ樹脂CM1と同様である。

【0251】

サンプル樹脂ペレット5は、サンプル樹脂ペレット1と同じ混合物、同じ混合割合で押出し機に4回かけ、この生成された樹脂に、前記カーボンマスターバッチ樹脂CM2と、酸化防止剤とを加え、これらを混合して押出し機に1回掛けて生成したものである。カーボンマスターバッチ樹脂CM2の混合割合は、サンプル樹脂ペレット4と同様であり、酸化防止剤の混合割合は、0.05重量%である。この酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤であるIRAGANOX1076（商品名：チバガイギー社）を用いた。

【0252】

この第1の写真性試験の試験結果を、図6の（表1）に示す。評価は、新品樹脂モデルであるサンプル樹脂ペレット1を基準として、再生樹脂モデルである各サンプル樹脂ペレット2～5の性能がどの程度かを示すものである。

【0253】

この表1より、次のことがわかる。サンプル樹脂ペレット2の評価から、樹脂に対して加熱溶融を繰り返すと写真性が劣化することがわかる。サンプル樹脂ペレット3及び4の評価から、この加熱溶融に際して、カーボンブラックを追添加

すると、写真性が向上することがわかる。また、カーボンブラック C 1 よりもカーボンブラック C 2 を添加したサンプル樹脂ペレット 4 の方が向上する程度が高いことから、カーボンブラックの種類によって向上する程度が異なることがわかる。サンプル樹脂ペレット 5 の評価から、カーボンブラックに加えて酸化防止剤を加えるとさらに写真性が向上することがわかる。

【 0 2 5 4 】

次に、第 2 の写真性試験について説明する。第 2 の写真性試験は、第 1 の写真性試験と比較して試験環境をより現実の形態に近づけて行うために、上述のレンズ付きフィルムユニットのユニット本体を試験対象であるサンプル成形品で構成し、このユニット本体に写真フィルムを装填して、写真フィルムのカブリや感度変化を測定するものである。

【 0 2 5 5 】

第 2 の写真性試験の方法は、まず、ユニット本体の前カバー、本体基部、後カバーを、各樹脂ペレット a ～ e を原材料として射出成形により作製する。これら各樹脂ペレット a ～ e から得られた成形品をサンプル成形品 1 ～サンプル成形品 5 とする。そして、各サンプル成形品 1 ～ 5 で構成したユニット本体に写真フィルムを装填する。このレンズ付きフィルムユニットを、アルミ箔とポリエチレンフィルムをラミネートして出来た包装材で、説明書用の台紙とともに包装機で包装し、この包装したレンズ付きフィルムユニットを温度 4 5 ℃、湿度 6 0 % の下で 3 0 日間放置する。3 0 日が経過した後、レンズ付きフィルムユニットから写真フィルムを取り出し、この写真フィルムを、第 1 の写真性試験と同様に現像処理して、カブリと感度変化とを測定した。包装は周知のピロー包装で、熱溶着シールで袋状にし、外気の侵入を防いだ密封包装である。

【 0 2 5 6 】

次に、第 2 の写真性試験で使用するサンプル成形品 1 ～サンプル成形品 5 について説明する。サンプル成形品 1 は、新品の樹脂成形品を擬制する新品部品モデルとして使用されるものであり、サンプル成形品 2 ～サンプル成形品 5 は、再生された樹脂成形品を擬制する再生部品モデルとして使用されるものである。

【 0 2 5 7 】

サンプル成形品 1 は、樹脂ペレット a を原材料として射出成形により成形したものである。樹脂ペレット a は、第 1 の写真性試験のサンプル樹脂ペレット 1 と同様の混合物、同様の混合割合で構成されたものであり、押出し機に 1 回かけてペレット化したものである。サンプル成形品 1 は、この樹脂ペレット a を原材料として、射出成形により成形したものである。

【 0 2 5 8 】

サンプル成形品 2 は、樹脂ペレット b を原材料として射出成形により成形したものである。樹脂ペレット b は、上記樹脂ペレット a と同様の混合物、同様の混合割合で構成したものであり、樹脂ペレット a とは押出し機に掛ける回数が異なる。樹脂組成物 b は押出し機に 4 回掛けられて加熱溶融が繰り返され、ペレット化されたものである。

【 0 2 5 9 】

サンプル成形品 3 は、樹脂ペレット c を原材料として射出成形により成形したものである。樹脂ペレット c は、上記樹脂ペレット b と同様の混合物、同様の混合割合で構成したものを 3 回押出し機に掛けて加熱溶融し、その後、第 1 の写真性試験で使用したカーボンマスターバッチ樹脂 CM 2 を追添加し、さらに押出し機に 1 回掛けて加熱溶融した樹脂ペレットである。追添加するカーボンマスターバッチ樹脂として、カーボンマスターバッチ樹脂 CM 2 を使用したのは、第 1 の写真性試験の結果を踏まえて、カーボンマスターバッチ樹脂 CM 2 の方が写真性が向上する程度が高いと考えるからである。このカーボンマスターバッチ樹脂 CM 2 の添加量は、前記サンプル成形品 1 で混合されるカーボンマスターバッチ樹脂 CM 1 の量の $1/30$ と同量とした。

【 0 2 6 0 】

サンプル成形品 4 は、樹脂ペレット d を原材料として射出成形により成形したものである。樹脂ペレット d は、上記樹脂ペレット b と同様の混合物、同様の混合割合で構成したものを 3 回押出し機に掛けて加熱溶融し、その後、前記カーボンマスターバッチ樹脂 CM 2 とは異なるカーボンマスターバッチ樹脂 CM 3 を追添加し、さらに押出し機に 1 回掛けて加熱溶融した樹脂ペレットである。

【 0 2 6 1 】

カーボンマスターバッチ樹脂CM3は、前記カーボンマスターバッチ樹脂CM2に酸化防止剤を1.5重量%を混合したカーボンマスターバッチ樹脂である。このカーボンマスターバッチ樹脂CM3の添加量は、前記サンプル成形品3と同様に、前記サンプル成形品1で混合されるカーボンマスターバッチ樹脂CM1の量の1/30と同量とした。カーボンマスターバッチ樹脂CM3は、カーボンブラックC2を49重量%、新品樹脂48.5重量%、酸化防止剤1.5重量%を、上述のカーボンマスターバッチ樹脂CM1と同様の方法で生成したものである。カーボンマスターバッチ樹脂CM3に含まれる酸化防止剤の混合割合は、1.5重量%であるが、カーボンマスターバッチ樹脂CM3は、1/30の混合割合で添加されるので、樹脂ペレットd全体に対する酸化防止剤の混合割合は、0.05重量%となる。

【0262】

サンプル成形品5は、樹脂ペレットeを原材料として射出成形により成形されたものである。この樹脂ペレットeは、上記樹脂ペレットdと同様の混合物、同様の混合割合で構成したものを3回押出し機に掛けて加熱溶融し、その後、新品樹脂を10重量%混合し、さらに押出し機に1回掛けて加熱溶融したものである。

【0263】

この第2の写真性試験の試験結果を、図6の(表2)に示す。評価は、新品部品モデルであるサンプル成形品1を基準として、再生部品モデルである各サンプル成形品1～5の性能がどの程度かを示すものである。

【0264】

この表2より、カーボンブラックを追添加すると、写真性の低下が抑えられることがわかる。さらに、カーボンブラックに加えて、酸化防止剤を追添加することで、さらに写真性の低下が抑えられることがわかる。また、サンプル成形品5には、新品樹脂を混合しているが、その趣旨は、カーボンブラックを追添加することによる耐衝撃性の悪化を抑えることにある。すなわち、カーボンブラックを追添加することにより、写真性の悪化については抑制することができる。しかし、他方で、カーボンブラックの含有量が増加することで、成形品の耐衝撃性が悪

化する。これを抑えるために、ゴムを含有している新品樹脂を追添加することで、耐衝撃性の悪化を抑制している。

【 0 2 6 5 】

図 7 の（表 3）は、上記サンプル成形品 2、サンプル成形品 4、サンプル成形品 5 について、耐衝撃性試験を実施した試験結果を示すものである。この試験結果から、カーボンブラックを追添加することで、再生樹脂の耐衝撃性が下降し、新品樹脂を添加することで、耐衝撃性が復元されるということがわかる。

【 0 2 6 6 】

次に、現在実際に生産されている新品のレンズ付きフィルムユニットと、このレンズ付きフィルムユニットの市場回収品を上述したリサイクルラインでリサイクルしたレンズ付きフィルムユニットについて、写真性及び、引っ張り強度、耐衝撃性、耐熱性等の物性を試験した総合性能試験について説明する。

【 0 2 6 7 】

新品のレンズ付きフィルムユニットは、すべての部品について、100%新品樹脂を使用した新品の部品 1 で構成したものである。再生されたレンズ付きフィルムユニットは、前カバー、後カバー、本体基部について、リサイクルした部品 2～5 を使用して構成したものである。総合性能試験の方法は、写真性試験については、第 2 の写真性試験と同様に、組み立てられた新品のレンズ付きフィルムユニットと再生された各レンズ付きフィルムユニットとをそれぞれ包装し、温度 45℃、湿度 60% の状態で 30 日間放置して、その後、取り出した写真フィルムのカブリや感度変化を測定した。物性試験については、射出成形した各部品に対して、引っ張り強度試験、アイゾット衝撃試験、耐熱性試験を行った。

【 0 2 6 8 】

部品 1 には、ポリスチレン樹脂をベースにブタジエンゴムが含有された熱可塑性樹脂に、カーボンブラック、酸化防止剤の他、各種添加剤が添加されている。

【 0 2 6 9 】

部品 2～5 は、市場から回収された使用済みレンズ付きフィルムユニットをリサイクルラインで分解し、このうちプラスチック部品を破碎し、この破碎材を加熱溶融していったん再生樹脂ペレットに戻し、この再生樹脂ペレットを原材料と

して射出成形により生成したものである。部品 2 には、リサイクル時において、新品樹脂や各種添加剤の追添加はいっさい行われぬ。

【 0 2 7 0 】

部品 3 は、リサイクル時に、前記カーボンマスターバッチ樹脂 CM 2 を、新品製造時に添加したカーボンマスターバッチ樹脂の量の 1 / 3 0 の量を追添加したものである。

【 0 2 7 1 】

部品 4 は、リサイクル時に、カーボンブラック C 2 に加えて酸化防止剤を混合した前記カーボンマスターバッチ樹脂 CM 3 を、部品 3 に追添加したカーボンマスターバッチ樹脂 CM 2 と同量、追添加したものである。

【 0 2 7 2 】

部品 5 は、リサイクル時に、前記カーボンマスターバッチ樹脂 CM 3 に加えて、新品樹脂を重量割合で 1 0 % 追添加したものである。

【 0 2 7 3 】

図 7 の (表 4) は、総合性能試験の結果を示すものである。評価は、新品部品である部品 1 を基準として、再生部品である各部品 2 ~ 5 の性能がどの程度かを示すものである。

【 0 2 7 4 】

これらの試験結果からわかるように、リサイクル時に、再生樹脂にカーボンブラックを追添加することにより、分解生成物が吸着 / 捕獲されて、写真性への悪影響を軽減することができる。さらに、酸化防止剤を併用することにより、分解生成物の発生が抑制されて、写真性への悪影響をさらに軽減することができる。また、新品樹脂を追添加することにより、カーボンブラックを追添加することによる耐衝撃性の下降を、抑制することができる。

【 0 2 7 5 】

なお、上記例では、分解生成物の発生を抑制する添加剤として酸化防止剤を使用しているが、酸化防止剤以外の上述した酸化防止物質を、酸化防止剤の代わりに、又は、酸化防止剤と併用して使用してもよい。

【 0 2 7 6 】

また、上記例では、カーボンブラックを、分解生成物を吸着する物質として使用しているが、カーボンブラック以外でも、遮光性、耐衝撃性など樹脂の性能を著しく低下させることなく、写真性に影響を与えない物質を併用してもよい。この例としては、アルミナ、酸化チタンなどがある。

【 0 2 7 7 】

また、上記例では、添加剤を追添加することによる、写真性以外の樹脂の性能低下を防止するために、新品樹脂を使用しているが、この新品樹脂としては、回収品に使用された樹脂と同種のものでもよいし、この樹脂とともに相溶して使用するのであれば、異種のものでもよい。

【 0 2 7 8 】

また、追添加される添加剤や新品樹脂の混合割合は上記例のものに限られず、適宜変更される。また、カーボンブラックは、吸着能力の高いものがよいので、平均粒子径が小さく、多孔質なものが好ましい。

【 0 2 7 9 】

また、添加剤や新品樹脂を添加する位置としては、破砕材を再ペレット化する時点でもよいし、再生樹脂ペレット、破砕材、新品樹脂ペレットと混合する時点でもよい。また、成形法は、射出成形の他、真空成形、ブロー成形、押出成形などでもよい。

【 0 2 8 0 】

また、添加剤の添加方法は、添加剤を高濃度に含有するマスターバッチ樹脂を作成し、これを追添加する方法でもよいし、添加剤を微粉末状にして追添加する方法でもよい。なお、混合作業のしやすさ、また、作業時に周囲を汚染するおそれが少ない点からは、マスターバッチ樹脂を添加する方法が好ましい。また、新品部品を製造する際に、添加剤をマスターバッチ樹脂で添加している場合には、その設備をそのまま使用できるという点から、マスターバッチ樹脂で添加する方法が好ましい。

【 0 2 8 1 】

また、添加剤としては、カーボンブラック、酸化防止剤に加えて、低摩擦化のために添加するシリコンオイル、金型離型良化のための脂肪酸金属塩、帯電防

止のための界面活性剤など、上述した各種の添加剤を併用してもよい。

【0282】

なお、上記例では、レンズ付きフィルムユニットで説明したが、本発明は、レンズ付きフィルムユニットや写真フィルムカートリッジの他、インスタントフィルムユニット、各種ロールフィルム用スプールやカートリッジ、各種シートフィルムパックやシートフィルムパックホルダ、シートフィルムユニット、シート状又はロール状写真感光材料の明室装填用遮光マガジン等の写真感光材料用の包装ユニット、写真感光材料用の巻芯などに適用することができる。

【0283】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明は、熱可塑性樹脂で成形した使用済みの樹脂部品を破砕し、破砕された破砕材あるいは、この破砕材を再び樹脂ペレット化した再生樹脂ペレットを少なくとも原材料の一部として用いて、成形により再生してリサイクルする写真感光材料用樹脂成形品について、そのリサイクル時に添加剤として、少なくともカーボンブラック及び酸化防止物質を添加して成形したから、写真性の低下を防止することができる。

【0284】

また、リサイクル時にゴムを含有した新品樹脂を添加することにより、耐衝撃性の低下を防止することができる。

【0285】

また、透明や、黒色以外に着色された使用済みの樹脂部品を破砕材として使用しても、カーボンブラックを追添加するので、このカーボンブラックが着色剤として機能することにより、黒色に着色された再生部品を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

リサイクルの手順を示すフローチャートである。

【図2】

第1のプラスチック部品再生手順を示すフローチャートである。

【図3】

第 2 のプラスチック部品再生手順を示すフローチャートである。

【図 4】

レンズ付きフィルムユニットの全体斜視図である。

【図 5】

レンズ付きフィルムユニットの分解斜視図である。

【図 6】

第 1 及び第 2 の写真性試験の結果を示す表である。

【図 7】

耐衝撃性試験と総合性能試験の結果を示す表である。

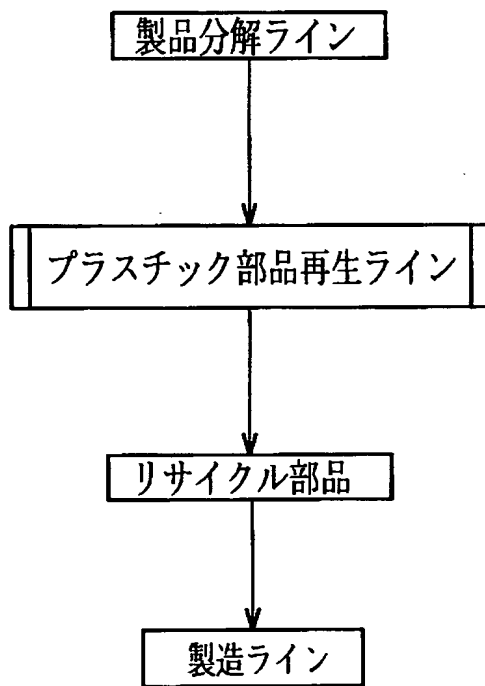
【符号の説明】

- 1 1 レンズ付きフィルムユニット
- 1 9 充電操作部材
- 2 7 ストロボユニット
- 2 8 露光ユニット
- 2 9 前カバー
- 3 1 後カバー
- 3 3 写真フィルム

【書類名】 図面

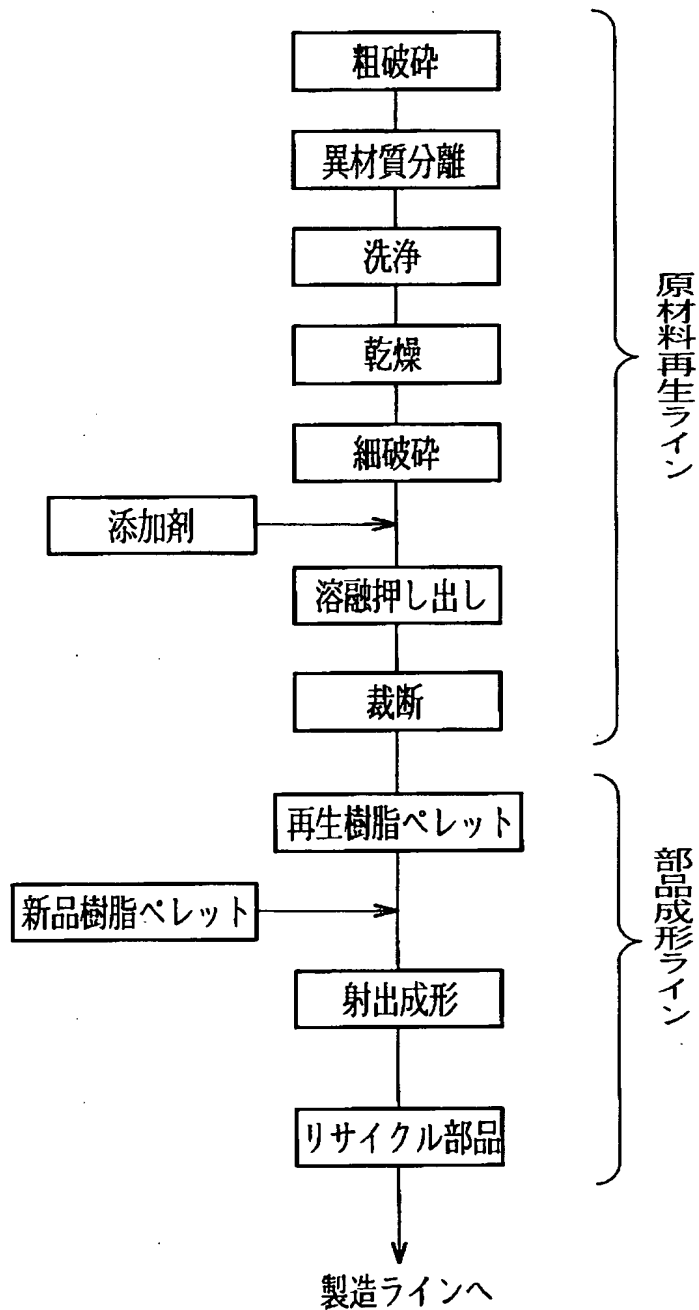
【図 1】

「リサイクルライン」



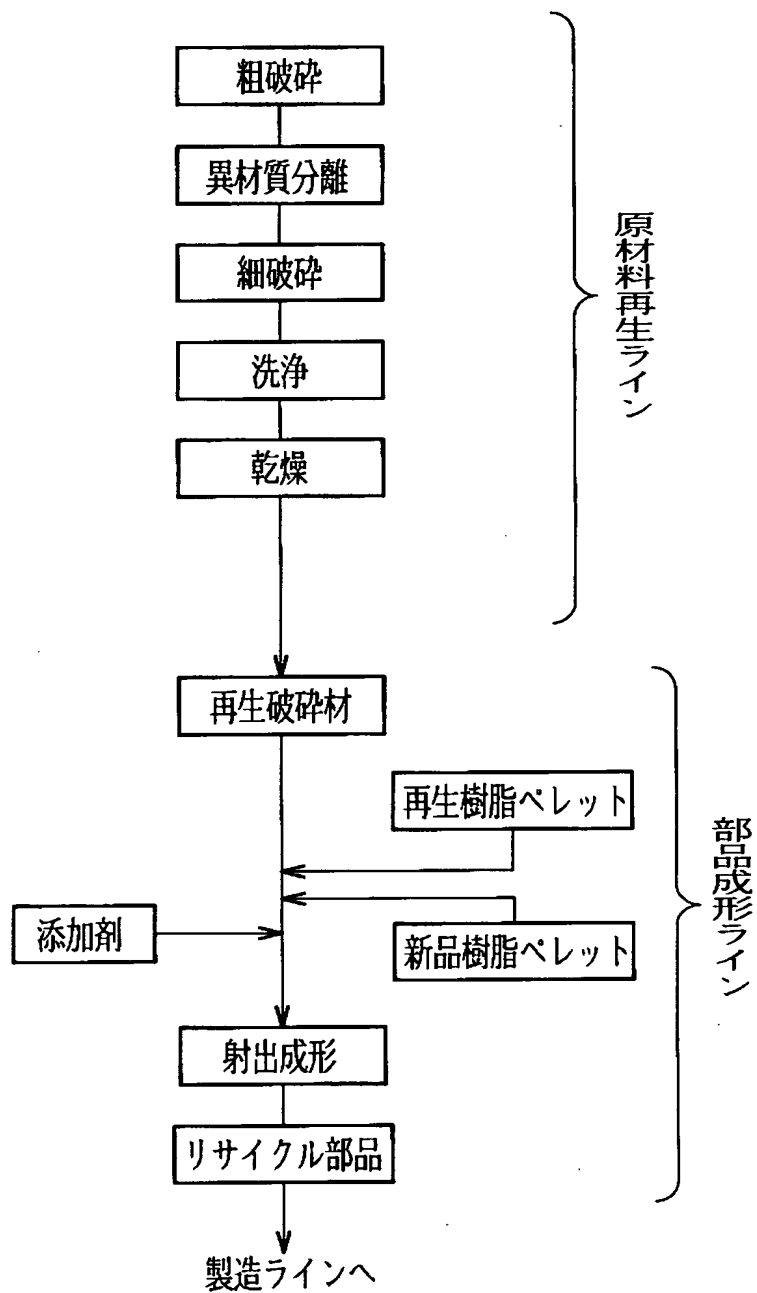
【図 2】

「第1のプラスチック部品再生ライン（ペレット化ライン）」

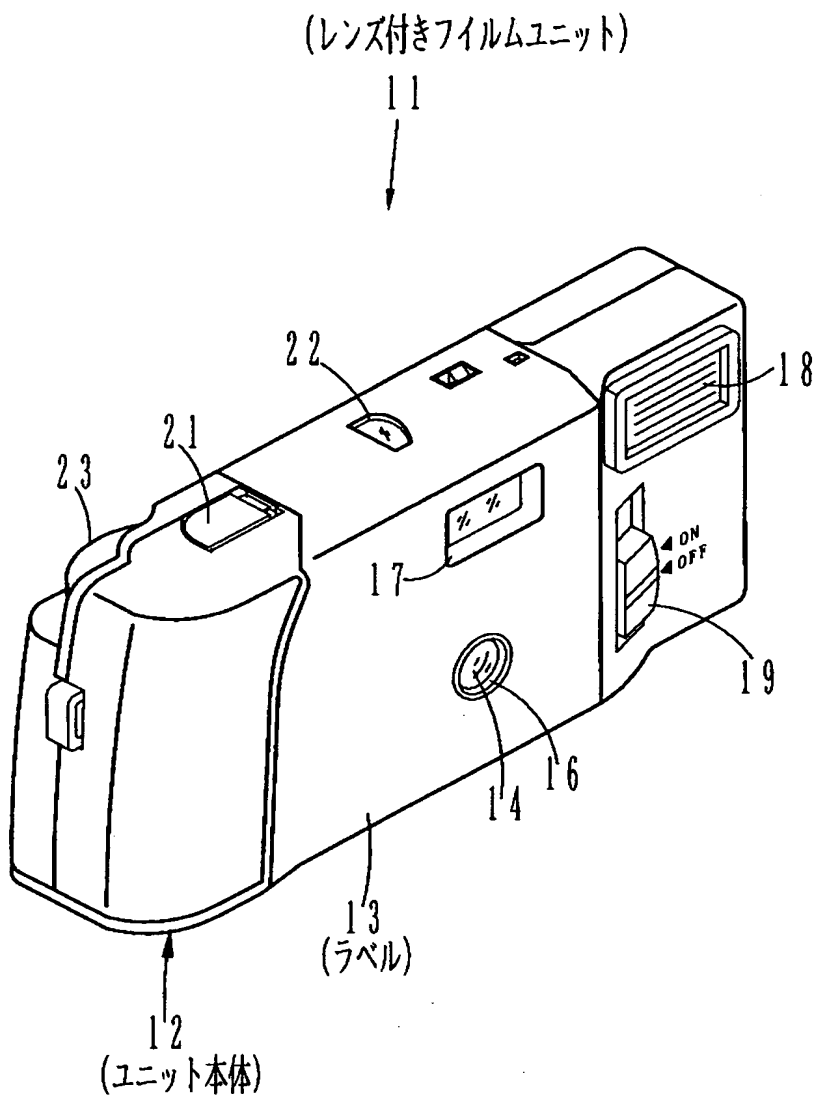


【図 3】

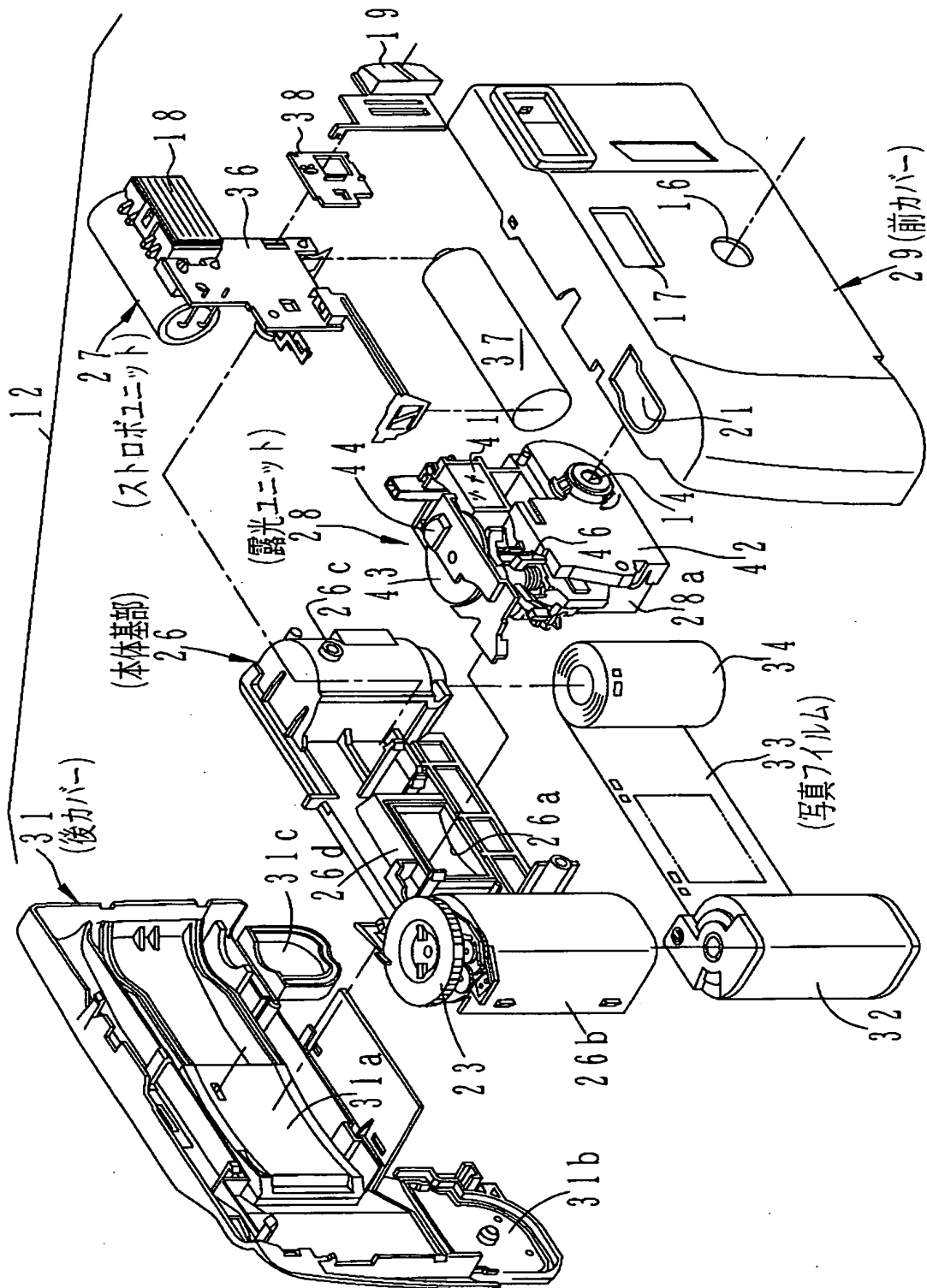
「第2のプラスチック部品再生ライン（ノンペレット化ライン）」



【図 4】



【図 5】



【図 6】

(表 1)

	サンプル樹脂ペレット				
	1	2	3	4	5
評 価	—	X	△	○	◎

X：サンプル樹脂ペレット1と比較して著しく劣る

△：サンプル樹脂ペレット1と比較して劣る

○：サンプル樹脂ペレット1と比較して僅かに劣る

◎：サンプル樹脂ペレット1と比較して同等

(表 2)

	サンプル成形品				
	1	2	3	4	5
評 価	—	X	○	◎	◎

X：サンプル成形品1と比較して著しく劣る

△：サンプル成形品1と比較して劣る

○：サンプル成形品1と比較して僅かに劣る

◎：サンプル成形品1と比較して同等

【図 7】

(表 3)

	サンプル成形品		
	2	4	5
アイゾット衝撃強さ (J/m)	61	57	61

(表 4)

		部 品				
		1	2	3	4	5
写真性試験評価		—	×	○	○	○
物性試験評価						
	引っ張り強度	—	○	○	○	○
	耐衝撃性	—	△	△	△	○
	耐熱性	—	○	○	○	○

×：部品1と比較して著しく劣り、使用不可

△：部品1と比較して劣り、実用上最下限

○：部品1と比較して性能がほぼ同等であり、実用上問題なし

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 写真感光材料用リサイクル部品の写真性の低下を防止する。

【解決手段】 レンズ付きフィルムユニットの前後カバーや本体基部等の樹脂部品は、いったん破碎され、破碎された破碎材を再ペレット化した再生樹脂ペレットを原材料の一部として射出成形により再生され、リサイクル部品として使用される。破碎材が射出成形時に、加熱溶融されると、熱可塑性樹脂が熱劣化又は変質して、リサイクル部品の性能や品質が新品と比べて低下する。また、熱可塑性樹脂が熱劣化すると、写真感光材料と化学反応を起こして写真性に悪影響を与える分解生成物をより多く発生する。この熱劣化を防止するために、酸化防止物質を添加し、発生した分解生成物を吸着するために、カーボンブラックを添加する。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社